

SÉRIE A. N° 999

N° D'ORDRE :

1833

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Arnold LASSIEUR

Sous-chef technique du Laboratoire Municipal de la Ville de Paris.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉLECTROANALYSE RAPIDE, SÉPARATIONS PAR POTENTIELS GRADUÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 Mars 1925 devant la Commission d'examen

MM. URBAIN..... *Président.*

JEAN PERRIN..... } *Examineurs.*

AUGER..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

SÉRIE A. N° 999

N° D'ORDRE :

1833

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Arnold LASSIEUR

Sous-chef technique du Laboratoire Municipal de la Ville de Paris.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉLECTROANALYSE RAPIDE, SÉPARATIONS PAR POTENTIELS GRADUÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 Mars 1925 devant la Commission d'examen

MM. URBAIN..... *Président.*

JEAN PERRIN..... } *Examineurs.*

AUGER..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof...* Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires..

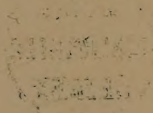
P. PUISEUX
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.



Professeurs

E. PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER..... Chimie organique.
JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET..... Electrotechnique générale.
WALLERANT..... Minéralogie.
ANDOYER..... Astronomie.
PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécan. céleste.
HAUG..... Géologie.
H. LE CHATELIER..... Chimie générale.
G. BERTRAND..... Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés)
C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.
G. URBAIN..... Chimie minérale.
EMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
MARCHIS..... Aviation.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
ABRAHAM..... Physique.
CARTAN..... Mécanique rationnelle.
LAPICQUE..... Physiologie.
GENTIL..... Géographie physique.
VESSIOI..... Théorie des groupes et calc. des variat.
COTTON..... Physique générale.
DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY..... Physique.
CHARLES PEREZ..... Zoologie.
LEDUC..... Physique théorique et phys. céleste.
LÉON BERTRAND..... Géologie appliquée et géolog. régionale.
LESPIEAU..... Théories chimiques.
RABAUD..... Biologie expérimentale.
PORTIER..... Physiologie comparée.
DANGEARD..... Botanique.
MAURAIN..... Physique du Globe.
MONTEL..... Mathématiques générales.
WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
DUBOSCQ..... Biologie maritime.
N..... Mécanique rationnelle.
HÉROUARD..... Zoologie.
RÉMY PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
SAGNAC..... Physique théorique et physique céleste.
PECHARD..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER..... Chimie analytique.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
GUILLET..... Physique.
JULIA..... Mathématiques générales.
MAUGUIN..... Minéralogie.
BLARINGHEM..... Botanique.
MICHEL-LÉVY..... Pétrographie.

Secrétaire..... D. TOMBECK.



A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR HALLER

Membre de l'Institut,
Directeur de l'Ecole de Physique et de Chimie
de la Ville de Paris

et

A MONSIEUR G. URBAIN

Professeur à la Faculté des Sciences, Membre de l'Institut

Hommage respectueux.

A MONSIEUR ANDRÉ KLING
Directeur du Laboratoire Municipal
de la Ville de Paris

Témoignage affectueux et reconnaissant.

A MA MÈRE
A MA FEMME

CONTRIBUTION A L'ÉLECTROANALYSE RAPIDE SÉPARATIONS PAR POTENTIELS GRADUÉS

Par ARNOLD LASSIEUR

CHAPITRE PREMIER

Principe des séparations électrolytiques par potentiels gradués.

Les séparations électrolytiques par potentiels gradués sont basées sur le fait qu'un métal déterminé se dépose sur la cathode, quand il existe entre celle-ci et le liquide qui la baigne une certaine différence de potentiel minimum. Cette différence de potentiel e est sous la dépendance de la concentration de la solution en ions à déposer, et a pour expression suivant Nernst :

$$e = \frac{k}{v} \log. \frac{p}{c} \text{ volts.}$$

Dans cette relation, on a :

k = constante

v = valence du métal déposé

p = tension de dissolution du métal.

c = concentration des ions du métal.

En électroanalyse, on se propose de déposer d'une façon pratiquement intégrale, une certaine quantité de métal, dont la concentration est toujours faible, même au début de l'opération. e varie depuis le commencement jusqu'à la fin de l'électrolyse, en augmentant constamment. Si 2 métaux sont présents, pour pouvoir les séparer, il est nécessaire que la valeur de e correspondant pour le premier à une très faible concentration, pratiquement nulle, soit inférieure à celle du second pour la concentration où il se trouve dans la solution. Quand ces 2 tensions sont suffisamment éloignées l'une de l'autre, on peut effectuer une séparation des 2 métaux, par réglage de la tension à la cathode, soit en contrôlant la différence de potentiel anode-cathode, soit, le plus souvent, en suivant et en réglant la différence de potentiel cathode-électrolyte.

Cette méthode d'analyse est très ancienne. Elle a été suggérée par Kiliani, en 1883, puis étudiée et justifiée théoriquement par Freudenberg, travaillant au laboratoire d'Ostwald, en 1893 (*Zeit. phys. Chem.* 12, p. 97, 1893). Par là suite, Sand (*J. of Chem. Soc.* 1907, Trans I, p. 385 et 1908, Trans II, p. 1572) élaborait d'ingénieuses séparations basées sur le même principe, enfin A. Fischer, au Laboratoire de Classen, simplifia la technique de Sand et décrivit un grand nombre de modes opératoires (1908). Depuis de nombreux travaux ont été consacrés au même sujet.

Ce procédé d'analyse est très simple, tout au moins en principe, fort élégant, et aurait dû, semble-t-il, pouvoir entrer dans la pratique courante. Il n'en a rien été, peut-être à cause de la complication apportée par l'appareillage électrique, mais aussi pour des raisons plus sérieuses.

Un dépôt galvanique, envisagé comme forme de dosage d'un élément doit :

1° Adhérer suffisamment à l'électrode pour pouvoir être manipulé et pesé sans perte ;

2° Être pur, de façon que son poids représente exacte-

ment celui de l'élément à doser ou d'une combinaison définie de celui-ci ;

3° Etre complet.

Enfin il faut que le milieu choisi pour le dépôt d'un premier métal, soit compatible avec le dépôt de tous les autres métaux qui devront être précipités ultérieurement.

S'il est très facile de doser un métal isolé, il est au contraire extrêmement pénible de satisfaire aux conditions énoncées plus haut, dans le cas de plusieurs éléments en mélange, ce qui explique que les méthodes de séparations par potentiels gradués n'aient eu jusqu'ici qu'une application très restreinte. Sand (*loc. cit.*) a décrit un mode opératoire permettant de séparer, par des moyens relevant à peu près exclusivement de l'électrolyse, sept métaux présents dans la même solution : argent, mercure, cuivre, bismuth, plomb, cadmium et zinc. Il n'entre pas dans le cadre de ce travail de faire une critique de la méthode de Sand, qui ne fournit d'ailleurs pas des résultats irréprochables, mais il suffit de lire le mémoire de l'auteur pour se rendre compte, que la méthode, très élégante, est d'une application extrêmement délicate et ne peut être considérée que comme une démonstration toute théorique.

Le présent travail comporte tout d'abord une description de l'appareillage que j'emploie et que je me suis efforcé de simplifier de façon à le rendre pratique et aussi peu coûteux que possible, notamment en ce qui concerne les quantités de platine nécessaires à la confection des électrodes, question fort importante à cause du prix extrêmement élevé du platine.

J'étudie ensuite quelques séparations de métaux en suivant l'ordre logique, qui est celui de leur dépôt successif, quand on fait croître la différence de potentiel entre la cathode et l'électrolyte.

Cet ordre de dépôt par tensions croissantes, limité aux éléments courants, est le suivant :

1° Argent et mercure qui se déposent ensemble, et pour la séparation desquels on n'a pas encore proposé de méthode ;

2° Cuivre-antimoine-bismuth formant un second groupe inséparable par simple réglage de la tension ;

3° Plomb et étain pour lesquels on doit faire la même remarque ;

4° Cadmium ;

5° Zinc.

Je fais abstraction du nickel et du cobalt qui sont intermédiaires entre le cadmium et le zinc.

Ainsi donc, 5 groupes présentant entre eux des différences assez tranchées pour qu'il soit possible de les séparer les uns des autres, par réglage exclusif de la tension. Dans chaque groupe ce moyen ne suffit plus et il faut l'associer à quelque autre procédé : formation de combinaisons complexes, de corps insolubles, etc.

Dans le présent travail, qui doit avoir un caractère original, j'ai négligé tous les points connus, au sujet desquels je n'avais rien de nouveau à faire connaître. Je ne parle donc pas du mercure et de sa séparation d'avec les métaux du second groupe, opération facile.

L'étude des 3 premiers groupes indiqués plus haut m'ayant conduit à un travail dont j'ai cru devoir limiter le développement pour l'instant, je ne me suis inquiété ni du cadmium, ni du zinc, qui feront l'objet d'un autre travail destiné à étendre autant que possible la méthode d'analyse par potentiels gradués.

J'ai insisté assez longuement sur la séparation cuivre-antimoine-plomb-étain, car celle-ci est fort importante ; elle se présente en effet constamment dans l'analyse des métaux blancs, soudures, antifrictions, caractères d'imprimerie, et aussi dans celle des bronzes.

Les méthodes chimiques suivies pour l'analyse de ces alliages laissent fort à désirer. Les plus certaines sont d'une

exécution pénible, d'autres plus expéditives, ont l'inconvénient de ne laisser apparaître à aucun moment l'élément à doser sous une forme caractéristique, c'est le cas, par exemple, pour la méthode d'Oesterfeld et Honneger (*Helv. Chim. Acta.*, 2, p. 398, 1919) dans laquelle, l'antimoine et l'étain sont titrés par le bromate de potassium et le cuivre par l'iodure et l'hyposulfite de soude. C'est d'ailleurs l'opinion de tous les chimistes ayant eu à exécuter de telles analyses, que les moyens mis à notre disposition sont insuffisants. Dans ces conditions, la méthode électrolytique, rapide et simple, séparant les éléments, dans des conditions très strictes, conduisant à l'obtention de formes de dosage bien définies et caractéristiques, peut présenter un véritable intérêt et avoir quelque chance de supplanter les méthodes actuelles.

Appareillage.

Quand on effectue une électrolyse à potentiel constant (cette abréviation signifie que la différence de potentiel entre la cathode et l'électrolyte est maintenue fixe) on observe que l'intensité du courant utilisé est d'autant plus faible que la couche liquide voisine de la cathode est moins riche en ions métalliques à déposer. Avec un électrolyte en repos, l'appauvrissement de cette couche liquide est tel, que l'opération ne peut être conduite qu'avec une extrême lenteur, circonstance d'autant plus fâcheuse, que pendant toute l'opération, l'expérimentateur est contraint de surveiller étroitement les variations éventuelles du potentiel. Cette nécessité oblige à limiter à un temps court la durée d'un dépôt, en employant des courants assez intenses et en faisant affluer, vers la cathode les ions à déposer. On est ainsi conduit à agiter l'électrolyte, soit par rotation d'une des électrodes, soit au moyen d'un agitateur de verre ou d'un barbotage de gaz ; c'est le premier procédé qui s'est le plus répandu et qui est utilisé avantageusement, qu'on contrôle ou non le potentiel cathodique.

Electrodes.

J'emploie une cathode de toile de platine ayant la forme d'un cylindre soutenu par 2 tiges de même métal. Diamètre : 45 mm. Hauteur 50 mm. Poids 29 g. Il est possible d'alléger quelque peu cette électrode, ou dans un but d'économie, de la confectionner en alliage or-platine.

J'ai utilisé plusieurs anodes :

1° Une anode en forme de panier cylindrique relié à un axe par l'intermédiaire de 3 pales. Poids 30 g.

2° Une anode formée seulement de 2 palettes soudées sur un axe. Poids : 9 g.

La première anode est d'un poids excessif et ne fournit pas de meilleurs résultats que la seconde.

Le platine atteignant un prix extrêmement élevé, j'ai cherché à réduire autant que possible le poids de métal employé. En ce qui concerne les cathodes, on peut utiliser l'alliage or-platine ou même l'argent, le cuivre ou le nickel, mais pour les anodes il est jusqu'ici indispensable d'avoir recours au platine. J'ai pu abaisser à quelques décigrammes, le poids de métal précieux utilisé, en réduisant l'anode à un court morceau de fil de platine de 3/10 mm. de diamètre, fixé à un agitateur de verre de forme convenable. Cette anode rend les mêmes services que celles en platine, son prix de revient étant beaucoup plus bas. Elle présente même certains avantages spéciaux dont il sera parlé ultérieurement.

J'indiquerai pour mémoire, que Sand employait des électrodes de platine, d'un poids fort élevé et dont la construction serait aujourd'hui d'un prix prohibitif, par suite de la complication des formes choisies. Fischer a employé 2 électrodes en toile de platine, formées de deux cylindres concentriques et fixes, l'agitation étant obtenue par un agitateur de verre.

APPAREIL D'ELECTROLYSE

Un certain nombre de dispositifs ont été employés pour obtenir l'agitation, généralement par rotation de l'anode. Nous avons il y a quelques années, M. Kling et moi cons-

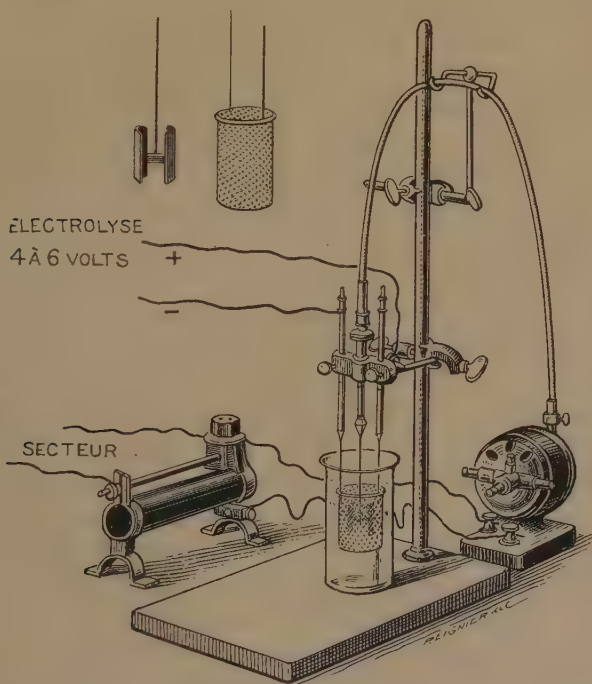


Fig. 1.

truit un appareil figuré ci-contre, et dont l'emploi s'est répandu dans un certain nombre de laboratoires. L'examen de la figure dispense d'une description complète.

CONTROLE DU POTENTIEL CATHODIQUE

Sand contrôle le potentiel cathodique de la manière suivante :

On constitue une pile formée par la cathode, l'électrolyte et une électrode auxiliaire : mercure-sulfate mercurieux-acide sulfurique 2N. La différence de potentiel aux bornes de cette pile varie en même temps que la chute de tension : cathode-électrolyte, et les variations de celle-ci peuvent être suivies par l'observation de celle-là. La mesure de la force électromotrice de la pile se fait par la méthode de Poggendorf, en employant comme appareil de zéro, l'électromètre capillaire. L'usage de ce dernier étant quelque peu délicat, Fischer l'a remplacé par un galvanomètre sensible. Ce dispositif joint à celui qui est nécessaire pour le réglage du courant d'électrolyse, ne laisse pas que d'être assez compliqué et de nature à trouver difficilement place dans un laboratoire de chimie. Je l'ai modifié et simplifié comme suit :

J'ai tout d'abord renoncé à une électrode auxiliaire à sels de mercure solubles. Il est en effet à craindre qu'une certaine quantité de ce métal passe dans l'électrolyseur et soit précipitée en cathode, faussant ainsi les résultats. Pour obvier à cet inconvénient, Sand emploie une liaison à sulfate de soude placée entre l'électrode auxiliaire et l'électrolyseur, c'est là certainement un remède, mais qui n'est obtenu qu'au prix d'une complication. J'ai préféré employer une électrode auxiliaire constituée par du mercure et la solution d'un sel alcalin, sulfate de soude ou chlorure de potassium, suivant les cas. L'électrode à sulfate de soude ne convient pas quand le plomb est présent, dans le liquide d'électrolyse, par suite de la précipitation de sulfate de plomb qui se produit. Dans tous les cas, le liquide de l'électrode auxiliaire renferme une molécule-gramme de sel alcalin par litre, cette teneur étant choisie arbitrairement. J'ai supprimé le potentiomètre et je mesure directement la différence de potentiel aux bornes de la pile débitant sur un voltmètre et une grande résistance montés en tension.

Il est bien clair que cette différence de potentiel est relative à une pile en circuit fermé et qu'elle est différente de

celle mesurée en circuit ouvert, par la méthode potentiométrique. Ceci n'a aucune importance pour des applications analytiques où la connaissance exacte de la différence de potentiel cathode-électrolyte n'est d'aucun intérêt, les valeurs obtenues sont donc de simples points de repères permettant de suivre les opérations.

Le voltmètre employé est un galvanomètre Chauvin et Arnoux à suspension élastique, du type utilisé en pyrométrie. Sa résistance électrique est d'un millier d'ohms. Il est associé à une résistance de 26.000 ohms, de telle sorte qu'une variation même notable de la résistance du galvanomètre, n'ait aucune influence sur ses indications; de cette manière les nombres que j'indique pourront servir à d'autres opérateurs utilisant des galvanomètres différents. A titre de renseignement, j'indique que le cadran de mon millivoltmètre mesure environ 12 cm. de longueur, il est divisé en 100 parties, la totalité de la graduation correspondant à 800 millivolts. Il est aisé d'apprécier la moitié d'une division et même une fraction plus petite de celle-ci, ce qui permet de faire les lectures au moins à 4 millivolts près, précision qui a toujours été amplement suffisante. J'ajoute que les indications de l'aiguille du millivoltmètre sont sensiblement proportionnelles aux différences de potentiel à mesurer.

POTENTIEL AUXILIAIRE

Sand appelle *potentiel auxiliaire*. la différence de potentiel entre l'électrode auxiliaire et l'électrode soumise à la mesure. Cette désignation a été employée, tout au moins à ma connaissance uniquement par Sand, et on me permettra pour la commodité de mon exposé d'appeler *potentiel auxiliaire* la différence de potentiel aux bornes de la pile : cathode-électrolyte-électrode auxiliaire, débitant sur une résistance d'environ 27.000 ohms. Cette expression reviendra constamment par la suite, je la remplacerai par l'abréviation P. A.

RÉGLAGE DU COURANT D'ÉLECTROLYSE

Le potentiel auxiliaire est maintenu à une valeur convenable en agissant sur le courant d'électrolyse. Il est indispensable de pouvoir régler celui-ci de façon très précise. Un dispositif commode de montage est le suivant.

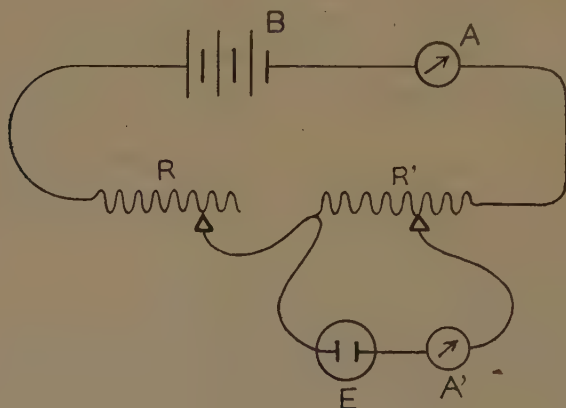


Fig. 2.

La source de courant peut être une batterie d'accumulateurs ou une machine dynamo-électrique, employée directement, c'est cette dernière source de courant que j'ai employée le plus fréquemment. J'ai entendu souvent émettre cette opinion, qu'une batterie d'accumulateurs était nécessaire pour effectuer les dosages électrolytiques, il n'en est rien. Une machine dynamo-électrique dont le courant est utilisé directement, fournit d'aussi bons résultats que la batterie. Les distributions d'électricité se faisant aujourd'hui de préférence sous la forme de courant alternatif, je me suis demandé s'il ne serait pas possible d'employer ce courant, après redressement au moyen d'un des dispositifs servant à la charge des accumulateurs. J'ai expérimenté successivement : les soupapes électrolytiques, les redresseurs à vibreur et

ceux à moteur synchrone. Aucun de ces appareils ne m'a donné satisfaction. Il est impossible avec le courant qu'ils fournissent de séparer d'un bain la totalité des ions métalliques qu'on se propose de déposer, probablement parce que ce courant n'est pas rigoureusement de même sens.

La source B débite sur 2 rhéostats R et R', R servant à un réglage grossier du courant. L'électrolyseur E est relié d'une part à une des extrémités du rhéostat R', d'autre part au curseur mobile de celui-ci. A et A' représentent 2 ampèremètres. On conçoit que par manœuvre des curseurs des 2 résistances R et R' on puisse à son gré, faire varier la différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur et conséquemment le potentiel auxiliaire.

MARCHE D'UNE OPÉRATION

L'appareil complet comprend :

1^o La source d'électricité et les organes de réglage du courant ;

2^o L'appareil d'électrolyse proprement dit : agitateur et électrolyseur ;

3^o Le dispositif de mesure du potentiel auxiliaire : électrode auxiliaire, résistance et millivoltmètre.

L'électrode auxiliaire est formée d'un flacon contenant du mercure et la solution de chlorure de potassium ou de sulfate de soude M. Le mercure est relié électriquement au millivoltmètre, un siphon fait communiquer l'électrode auxiliaire avec l'électrolyseur, au sein duquel plonge une de ses branches. Afin d'éviter, autant que possible, la diffusion des 2 liquides ; chlorure de potassium et électrolyte, l'extrémité du siphon plongeant dans le gobelet servant à l'électrolyse est obturée, au moyen d'un tampon, obtenu en roulant sur elle-même une bande de papier-filtre de 1 cm. de largeur. Ce petit rouleau serré autant que possible est introduit à frottement dur dans l'extrémité du siphon. Il est commode

de fixer sur le bouchon du flacon formant l'électrode une boule à brome remplie du liquide garnissant l'électrode, on peut ainsi purger chaque jour l'électrode et surtout le siphon de liaison dont le liquide est à la longue quelque peu souillé par diffusion.

On prépare l'électrolyte et on tare la cathode qui est ensuite fixée sur son support, on met en place le gobelet d'électrolyse, puis on plonge dans l'électrolyseur le siphon de liaison de l'électrode auxiliaire, en ayant soin de l'introduire extérieurement à la cathode. Sa position est indifférente et on peut faire affleurer sa pointe aussi bien vers la surface du liquide que vers le fond du gobelet. L'agitateur est mis en mouvement, puis après avoir vérifié que le curseur du rhéostat R' est dans une position telle que la différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur sera nulle, si on vient à fermer le circuit d'électrolyse, on fait passer le courant dans l'ensemble des rhéostats R et R' . Cette précaution est indispensable. Si on la négligeait et qu'au moment de la fermeture du circuit d'électrolyse le P. A. soit plus élevé qu'il ne convient pour le dépôt à effectuer, on risquerait d'obtenir sur la cathode, la précipitation de quelque autre métal se déposant à un P. A. plus élevé que celui du métal à doser.

On agit avec précaution sur le curseur du rhéostat R' de façon à faire croître la tension entre l'anode et la cathode. On observe alors que le millivoltmètre dévie, par suite de l'élévation du potentiel auxiliaire. On fait croître sans délai, le courant d'électrolyse, dans la mesure compatible avec le P. A. convenant au dépôt qu'on se propose de faire. En général, dans les premiers instants de l'opération, plusieurs ampères peuvent être employés. La plus grande partie du métal se dépose en quelques minutes, tout au moins avec les quantités de substance employées généralement en analyse. A ce moment, le P. A. tend à s'élever et pour le maintenir à sa valeur correcte il faut réduire le courant d'électrolyse, ce

que l'on obtient en agissant sur le curseur du rhéostat R'. La chute du courant est ordinairement rapide et après 5 à 10 minutes, sa valeur ne dépasse généralement pas quelques dixièmes d'ampère. Dès lors, le P. A. ne tend plus à s'élever et la surveillance peut être relâchée. L'opération est poursuivie encore quelque temps. Sa durée totale n'excédant jamais 30 minutes. En général, il convient de poursuivre l'électrolyse environ 5 à 10 minutes, après le moment où le P. A. n'a plus montré de tendance à s'élever spontanément. L'opération terminée, on éloigne l'électrode auxiliaire, on arrête l'agitateur, puis abaissant le gobelet d'électrolyse tout en laissant plonger le bas de la cathode, on rince celle-ci à l'aide d'une fiole à jet. On interrompt le courant, détache la cathode qui est lavée à grande eau, puis à l'alcool et à l'éther, séchée quelques minutes à l'étuve, puis tarée.

La description de ces diverses manipulations paraîtra un peu longue, l'exécution est en réalité aisée et simple, convenant très bien à un travail courant, pouvant être effectué par un aide sans connaissances scientifiques.

CHOIX DES P. A. DE DÉPÔT

Pour chaque élément il y a lieu de déterminer le P. A. pour le commencement du dépôt, ainsi que celui qui est nécessaire pour une précipitation totale. Ces valeurs seront obtenues expérimentalement et il paraît inutile d'insister sur ce point.

Pour l'élaboration d'une méthode générale de séparations par potentiels gradués, le choix du milieu est fort important. L'acide sulfurique n'est pas d'un emploi recommandable, l'attaque des métaux et alliages étant souvent difficile par ce réactif; son usage est d'ailleurs incompatible avec la présence du plomb, élément qu'on rencontre très souvent. L'acide nitrique a été employé par Sand, mais il ne convient ni pour l'antimoine, ni pour l'étain ni pour le zinc. Il faut

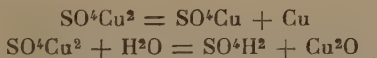
en tout cas, opérer en présence d'un réducteur, de façon à prévenir le dépôt du plomb en anode, le peroxyde de plomb entraînant plusieurs éléments : Bi, Sb notamment. Sand, ignorant la possibilité d'emploi du chlorhydrate d'hydroxylamine comme réducteur, s'est servi de glucose, d'acide tartrique, introduits en quantités telles que ces substances altérées par l'électrolyse ne tardaient pas à gêner vivement, c'est là un des plus graves défauts des méthodes de Sand. Le milieu chlorhydrique est le seul d'un emploi véritablement pratique. Avec addition de chlorhydrate d'hydroxylamine, on évite le dégagement de chlore à l'anode et l'altération de celle-ci, particulièrement gênante, car le platine dissous est déposé en cathode, faussant ainsi les résultats. Ainsi donc au cours de ce travail, c'est surtout le milieu chlorhydrique que j'emploierai, quelquefois avec adjonction d'acide nitrique en petite quantité. Il faut en effet prévoir que certains alliages, ceux qui sont riches en cuivre spécialement, ne sont pas attaqués par l'acide chlorhydrique et une méthode ne prévoyant pas la possibilité d'emploi de petites quantités d'acide nitrique ne pourrait leur être appliquée.

CHAPITRE II

Séparation de l'argent et du cuivre.

Le dépôt de chacun de ces métaux pris isolément n'offre aucune difficulté et il n'y aurait rien à dire sur la question, si dans deux ouvrages d'analyse, fort employés en France, on ne trouvait à propos du dépôt du cuivre, des indications qui, je le crois, sont peut-être de nature à induire les chimistes en erreur.

On sait que le cuivre se dépose le mieux en milieu nitrique, et que les milieux ne renfermant que de l'acide sulfurique conduisent le plus souvent à des résultats trop élevés. Hollard et Bertiaux, dans leur ouvrage : *Analyse des métaux par électrolyse*, 3^e édition, 1919, p. 92, expliquent que les solutions exclusivement sulfuriques ont l'inconvénient de provoquer la formation de sulfate cuivreux qui se décompose de la façon suivante :



La précipitation du mélange de Cu^2O et de Cu donne au dépôt une couleur brune ou rouge et augmente son poids. Les auteurs n'indiquent pas si les réactions ci-dessus se produisent en toutes circonstances ou si au contraire, il est possible de trouver des conditions permettant un dépôt correct. Dans l'incertitude, il semble qu'il faille s'abstenir d'employer les liqueurs exclusivement sulfuriques.

D'autre part, Treadwell, dans son ouvrage : *Manuel de Chimie analytique*, tome II, analyse quantitative, 2^e édition française, 1919, p. 176, écrit à propos du dosage électrolytique du cuivre : « Le mieux est de doser le cuivre en solution sulfurique » et donne des indications qui, à mon avis, sont

insuffisantes. L'auteur semble, sans fournir aucune raison, déconseiller l'emploi du milieu nitrique quand le cuivre se trouve en présence de Ni, Co, Fe, Zn, Cd, puisqu'il recommande dans ce cas, d'évaporer au préalable la solution des nitrates avec de l'acide sulfurique.

Classen : *Quantitative Analysis by electrolysis*, édition anglaise, 1919, p. 116, expose que si l'on électrolyse sans précautions spéciales, le cuivre en milieu purement sulfurique, le potentiel de la cathode, monte en fin d'opération à une valeur telle, qu'un dégagement d'hydrogène se produit amenant la formation d'un dépôt spongieux. Il recommande de suivre la méthode de Foerster (*Zeit. angew. Chem.*, p. 1842 et 1889, 1906, et p. 812, 1907) dans laquelle la différence de potentiel anode-cathode est limitée à 2 volts.

Les dépôts spongieux sont nuisibles, car ils sont accompagnés d'une mauvaise adhérence du métal, qu'il est très difficile de peser sans perte. A la vérité, dans ce dosage, le défaut n'est pas tant dû à une mauvaise adhérence qu'à une surcharge constante.

J'ai fait quelques expériences pour mettre en relief les circonstances du dépôt du cuivre en liqueur sulfurique :

I. — Electrolyte : cuivre à l'état de sulfate, 1 cm³ SO⁴H² à 50 o/o en poids. Volume : 85 cm³. P. A. : 160 millivolts. I, début : 2 ampères. Electrode auxiliaire à SO⁴Na².

Cu pesé : 0,3205 g. Théorie : 0,3205
Beau dépôt brillant.

II. — Même expérience que I, l'excès d'acide sulfurique étant supprimé.

Cu pesé 0,3205 g. Théorie 0,3205 g.
Beau dépôt brillant.

Pendant ces essais, le P. A. était maintenu constant, par réglage du courant d'électrolyse. L'intensité de celui-ci qui était au début de 2 ampères, ne tarde pas à tomber à 0,1 ampère. Durée de l'expérience : 20 minutes.

III. — Même essai que I, mais en maintenant constant le courant de 2 ampères employé dès le début. Le P. A. passe de 160 millivolts à 560 millivolts. En fin d'opération, abondant dégagement d'hydrogène. Dépôt rouge brique, de bonne adhérence.

Cu pesé : 0,3225 g. Théorie 0,3205.

IV. — Même essai que II, conduit comme III.

Cu pesé : 0,3223 g. Théorie 0,3205 g.

Le dépôt rougeâtre et la surcharge consécutive sont donc liés à la trop grande élévation du P. A. J'ai recherché l'hydrogène occlus dans le cuivre, en chauffant le métal au rouge, dans le vide de la trompe à mercure. On extrait ainsi environ 10 cm³ d'hydrogène par gramme de métal déposé. Cette quantité ne correspond peut être pas à la totalité de la surcharge. Comme je le montrerai à propos de l'antimoine, on peut penser que le cuivre déposé sous une forme poreuse, contient outre de l'hydrogène, une petite quantité d'eau mère. La présence de celle-ci, n'est pas très aisée à mettre directement en évidence par suite de la faiblesse des surcharges observées, celles que j'ai indiquées plus haut, devant être considérées comme des maxima, peu souvent atteints.

Quant à l'acide azotique, il n'est nullement nuisible, au contraire; sa réduction par le courant s'accompagne d'une baisse du potentiel cathodique, permettant un dépôt de cuivre, sans formation d'hydrure.

Revenons au cas de la séparation argent-cuivre. En milieu nitrique elle a lieu en limitant la différence de potentiel anode-cathode à 1,2 volt. L'argent se dépose seul. Après pesée de ce premier dépôt, il est possible de précipiter le cuivre sous une forme excellente, en élevant la tension vers 2 volts. Malheureusement le dépôt d'argent obtenu dans ces conditions manque d'adhérence et ne peut être pesé sans perte, surtout s'il est un peu important. Sand a proposé l'emploi de plusieurs milieux devant favoriser l'adhérence de l'argent.

EMPLOI DE L'ACÉTATE DE SOUDE

Electrolyte : nitrate d'argent, sulfate de cuivre, NO^3H libre :
 1 cm³ d'acide D = 1,33. Acétate de soude : 25 g. Volume :
 75 cm³. Température : voisinage de l'ébullition. Electrolyse
 pour argent : volts anode-cathode : 1,25.

$$i = 1,3 \text{ à } 0,1 \text{ amp.}$$

Electrolyse pour cuivre : volts anode-cathode : 2

$$i = 3 \text{ ampères.}$$

Résultats.

Argent		Cuivre	
Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
0,2029 g.	0,2028 g.	0,195 g.	0,196 g.
0,0274	0,0274	0,195	0,197
0,300	0,300	0,0978	0,103
0,0191	0,0190	0,489	0,496
0,017	0,017	0,490	0,497

Le dépôt d'argent est très beau et adhérent, celui de cuivre est rouge brique. On observe pour ce dernier une surcharge parfois si importante qu'elle rend un dosage exact impossible.

EMPLOI DE L'ACÉTATE D'AMMONIAQUE

Même milieu que le précédent, mais en substituant l'acétate d'ammoniaque à l'acétate de soude.

Résultats

Argent		Cuivre	
Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
0,058 g.	0,057 g.	0,099 g.	0,101 g.
0,160	0,160	0,099	0,099
0,121	0,1207	0,3925	0,394
0,210	0,209	0,3925	0,395

Dans ce cas, la surcharge du cuivre est moins forte qu'avec emploi d'acétate de soude, mais les résultats sont néanmoins médiocres. A la vérité on a toujours la ressource de dissoudre le dépôt de cuivre et de renouveler l'électrolyse en milieu nitrique par exemple.

EMPLOI DU CYANURE DE POTASSIUM

Les deux métaux argent et cuivre sont pesés et dissous dans le moins possible d'acide nitrique. J'ajoute de la soude à précipitation des hydrates, puis la quantité strictement nécessaire de cyanure de potassium pour l'obtention d'une liqueur claire.

Volume de la solution : 85 cm³.

Dépôt d'argent : volts anode-cathode : 1,5, température ordinaire.

Dépôt de cuivre : volts anode-cathode : 2,5, température = 100°, I = 5 amp.

Résultats

Argent		Cuivre	
Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
0,107 g.	0,107 g.	0,392 g.	0,393 g.
0,107	0,107	0,196	0,1955

Si la quantité de cyanure de potassium employée est plus considérable que celle indiquée, on observe fréquemment des résultats déficitaires pour le cuivre. Avec un excès de 2 g. KCy, j'ai obtenu :

Argent		Cuivre	
Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
0,107 g.	0,1065 g.	0,098 g.	0,098 g.
0,107	0,1073	0,098	0,097
0,107	0,1065	0,098	0,086

La séparation en milieu de cyanure est sans aucun doute délicate, celle en milieu acétique donne des résultats médio-

cres. Indépendamment des défauts inhérents à l'emploi de ces milieux, ils présentent un autre grave inconvénient, qui suffit à en proscrire l'usage. Si nous nous proposons d'établir une méthode permettant la séparation de plusieurs éléments, l'argent sera toujours déposé en premier. Il faut pendant cette première opération, éviter de charger le bain de produits gênants pour la suite, ce qui serait le cas surtout avec le cyanure et même avec l'acétate. On conçoit que si dans une première électrolyse on ajoute en quantités importantes certains réactifs, qu'il en soit de même dans une seconde, le bain sera bientôt tellement chargé, qu'aucun travail utile ne pourra plus être effectué. Il faut de toute nécessité avoir recours à des milieux de composition extrêmement simple.

J'ai choisi le milieu nitrique et pour favoriser l'adhérence de l'argent sur la cathode, j'ai essayé de déposer en même temps une certaine quantité de mercure. Sand avait déjà opéré d'une façon analogue, non pas en effectuant les 2 dépôts simultanément, mais en recouvrant de mercure la cathode au préalable. Il recommande d'obtenir un amalgame liquide, à basse teneur en argent, pour avoir une adhérence convenable. L'inconvénient de ces amalgames, outre la quantité assez considérable de mercure qu'ils nécessitent, réside dans la crainte qu'il faut avoir de perdre du mercure pendant la dessiccation, qui doit être faite en prenant des précautions spéciales, tout au moins d'après Sand. Le dépôt concomitant d'argent et de mercure m'a conduit à avoir une adhérence suffisante avec une faible proportion de mercure. Il convient d'ajouter à l'électrolyte une petite quantité de mercure, sous forme d'une solution titrée de nitrate. La dessiccation de la cathode est faite dans l'étuvé à 100°, sans aucune perte.

Essais : dépôt d'argent.

I. — Electrolyte. Hg = 0,0468 g. Ag. = 0,1079 g. (nitrates)
 1 cm³ NO³H. D = 1,33. Volume = 85 cm³. Volts anode-cathode : 1,2
 Poids du dépôt : 0,1547 g. Théorie : 0,1547 g.

II. — Même expérience :

$$\text{Hg} = 0,0144 \text{ g.}$$

$$\text{Ag} = 0,107 \text{ g.}$$

Poids du dépôt : 0,1225 g. Théorie 0,1214 g.

Séparation argent-cuivre.

Même électrolyte.

III. — Dépôt Ag. Volts anode-cathode = 1,3

$$I = 0,7 \text{ à } 0,05 \text{ amp.}$$

$$\text{Temps} = 20 \text{ minutes}$$

$$\text{Température} = 95-100^\circ.$$

Dépôt Cu : I = 1,3 amp.

$$\text{Temps} = 20 \text{ minutes}$$

Température ordinaire.

Ag + Hg Théorie	Ag + Hg Trouvé	Cu	
		Théorie	Trouvé
0,1223 g.	0,1221 g.	0,1605 g.	0,1605 g.
0,223	0,225	0,3205	0,321

Dans le premier cas, j'ai employé pour le dépôt d'argent 0,0144 g. Hg et dans le second 0,072 Hg.

Cet exemple de la séparation argent-cuivre, n'a pas au point de vue pratique un grand intérêt, car il est plus simple de précipiter l'argent par l'acide chlorhydrique et de doser ensuite le cuivre électrolytiquement. J'en ai fait une petite étude pour mettre en relief les difficultés de ces séparations, même dans le cas présent, le plus favorable qui soit, et qui, à priori, semble devoir être traité sans peine. Par la suite, j'ai rencontré des difficultés de beaucoup plus considérables.

CHAPITRE III

Le bismuth. Sa séparation d'avec le cuivre.

Le dépôt du bismuth est un des plus délicats à effectuer. On opère en milieu nitrique étendu, en contrôlant très étroitement le P. A., qui ne doit pas dépasser 240 millivolts. Si on le laisse monter quelque peu au-dessus de cette valeur, le métal se dépose, sous forme pulvérulente, noire, et ne peut être pesé sans perte. Un dépôt de bismuth correct est gris de fer, mat. J'ai observé qu'outre le P. A. la densité de courant avait son importance. Avec la cathode que j'emploie, il est prudent d'éviter l'usage de courants notablement supérieurs à 1 ampère, car autrement on obtiendrait un mauvais dépôt, même si le P. A. restait dans les limites convenables.

La séparation électrolytique du bismuth et du cuivre est un problème difficile qui n'a pas jusqu'ici reçu de solution tout à fait satisfaisante. Le bismuth se dépose à un P. A. un peu supérieur à celui du cuivre, mais tellement voisin, qu'une simple graduation du potentiel cathodique ne peut permettre une séparation.

Hollard et Bertiaux séparent de faibles quantités de bismuth d'avec le cuivre, en ajoutant du sulfate de plomb à l'électrolyte. Le peroxyde de plomb qui se dépose en anode, entraîne le bismuth avec lui. Pour des quantités un peu importantes de bismuth, ces auteurs renoncent à l'électrolyse et précipitent le bismuth à l'état de phosphate. Il a été proposé (E. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. XII, p. 428, 1890) d'engager le cuivre sous forme d'un complexe, avec le cyanure de potassium et d'électrolyser en présence d'un tartrate, le bismuth se dépose en premier. Sand (*loc. cit.*) élec-

trolyse la solution tartrique des 2 métaux en présence de tartrate de soude. Le dépôt de cuivre entraîne du bismuth de façon notable, ce qui oblige à le redissoudre et à renouveler l'opération. J'ai pensé pouvoir séparer le bismuth du cuivre, en opérant en liqueur ammoniacale, l'hydrate de bismuth insoluble ne devant pas prendre part à l'électrolyse. Sand avait déjà essayé de séparer des métaux de liqueurs renfermant des précipités et il a observé que dans presque tous les cas, le dépôt galvanique renferme du précipité occlus; on peut craindre en outre, qu'il soit difficile de séparer intégralement le précipité, pouvant adhérer à la cathode. Dans le cas présent je n'ai pas rencontré de difficultés de cette sorte et l'hydrate de bismuth n'a été ni occlus par le cuivre ni fixé mécaniquement par les mailles de l'électrode.

Essais :

I. — Pris : Bismuth : 0,250 g. (nitrate)

Cuivre : 0,1284 g. (sulfate).

La solution présentant un volume de 45 cm³ est additionnée d'ammoniaque, jusqu'à coloration bleue, j'ajoute 1 cm³ de réactif en excès (ammoniaque à 20 o/o). Le volume est porté à 100 cm³ et la solution est électrolysée à froid pour cuivre.

P. A. 400 millivolts (électrode à SO⁴Na²).

Volts anode-cathode 2,3 à 1,8.

Temps : 20 minutes.

Le cuivre étant déposé et pesé, l'hydrate de bismuth est dissous dans la quantité nécessaire d'acide nitrique. La liqueur est électrolysée pour bismuth dans les conditions indiquées plus haut.

	Théorie	Trouvé
Cuivre	0,1284 g.	0,1318 g.
Bismuth	0,250	0,2475

Le cuivre présente une surcharge due à une petite quan-

tité de bismuth déposé, une partie de l'hydrate ayant pris part à l'électrolyse.

II. — Dans le but d'éviter le dépôt du bismuth, j'ai ajouté un peu d'alcool à l'électrolyte.

L'essai a été conduit comme le précédent, mais avec addition de 5 cm³ d'alcool.

	<u>Théorie</u>	<u>Trouvé</u>
Cuivre	0,1275 g.	0,128 g.
Bismuth	0,250	0,2485

L'adhérence du bismuth est défectueuse, d'où légère perte au lavage ou à la dessiccation. Dans les essais précédents, le dépôt de bismuth avait été fait à froid, l'adhérence est meilleure en opérant au voisinage de l'ébullition.

J'ai voulu me rendre compte, s'il ne serait pas possible de s'affranchir du contrôle du P. A., pour le dépôt du cuivre, en réglant seulement la tension anode-cathode. Celle-ci a été maintenue à 2 volts. Le cuivre se dépose d'abord, mais au bout de quelques minutes d'électrolyse, la cathode blanchit par suite du dépôt du bismuth. Tous les essais effectués ont conduit à un échec, il est donc indispensable d'opérer avec contrôle du P. A.

En définitive le mode opératoire adopté pour la séparation bismuth-cuivre est le suivant :

La solution renfermant le cuivre et le bismuth est additionnée d'ammoniaque à coloration bleue, on ajoute alors 1 cm³ de réactif en excès (ammoniaque à 20 o/o), 10 cm³ d'alcool à 95° et on complète le volume à 100 cm³. La liqueur est électrolysée pour cuivre, à température ordinaire, en maintenant le P. A. à 320 millivolts pendant quelques minutes. A la fin de l'électrolyse, on peut sans inconvénient laisser croître le P. A. jusqu'à 400 millivolts (électrode auxiliaire à SO⁴Na²).

On lave la cathode au moyen d'une fiole à jet, sèche et pèse le cuivre. La liqueur séparée du bismuth est neutrali-

sée par l'acide nitrique, dont on ajoute un excès de 10 cm³ (NO³H D = 1,33). Electrolyser pour bismuth, au voisinage de l'ébullition, en maintenant le P. A. à 240 millivolts. Surveiller très attentivement le voltmètre vers la fin de l'opération.

Résultats.

Cuivre		Bismuth	
Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
—	—	—	—
0,1282 g.	0,129 g.	0,200 g.	0,200 g.
0,2572	0,258	0,400	0,3965
0,2572	0,2577	0,400	0,397

Il n'y a pas avantage à déposer une trop importante quantité de bismuth (0,400 g. par exemple) car le dépôt cesse d'être suffisamment adhérent et une légère perte est à craindre. Néanmoins, les résultats sont satisfaisants et cette séparation effectuée en moins d'une heure donne la teneur en chaque métal avec une erreur inférieure à 1 0/0.

CHAPITRE IV

L'antimoine.

Le dépôt électrolytique de l'antimoine présente un intérêt sérieux, du fait que nous ne possédons que peu de formes de dosage facile de cet élément. Par la voie pondérale on est forcé de précipiter le sulfure, dont la dessiccation ou la transformation en oxyde Sb^2O^4 , est longue et minutieuse. Il est donc clair qu'un dosage électrolytique rapide et facile présente un avantage sur la précipitation du sulfure. Jusqu'à ces dernières années on a eu recours à l'électrolyse des solutions renfermant du sulfure de sodium et les résultats annoncés par les auteurs sont le plus souvent défectueux. O. Scheen (*Zeit. Electrochem.*, t. XIV, p. 257-263, 1908) expose qu'en général, les résultats sont trop forts, mais qu'on obtient de bonnes déterminations avec une cathode en platine poli, en déposant 0,1 g. Sb au plus. Ernst Cohen (*Zeit. Electrochem.*, t. XIV, p. 301, 1908) estime que l'erreur par excès que l'on observe est due à de l'oxyde et à de l'eau mère incluse.

1. Compagno (*Atti. R. Acad. Lincei* (V), t. XXI, p. 473-478, 1912) a obtenu de bons résultats en employant un faible courant 0,1 ampère et un milieu renfermant Na^2S , NaOH , KCy . Enfin, Newcomb K. Chaney (*J. Amer. Chem. Soc.*, t. XXXV, p. 1482-1490, 1913) en étudiant la nature du milieu a été conduit à recommander l'emploi d'un sulfure préparé récemment, en solution de faible concentration.

Il semble par l'examen de ces travaux, d'une part, que le dosage d'antimoine est incertain et, d'autre part, que les causes d'erreur, n'ont pas été reconnues avec certitude.

A priori, l'inclusion d'eau-mère m'a paru peu vraisemblable, car au cours d'une pratique déjà longue, je n'ai jamais observé un tel phénomène avec quelque métal que ce soit, On ne peut tirer aucune conclusion au sujet de l'exactitude d'une méthode dans laquelle on dépose 0,1 g. de métal, au plus, car, dans ces conditions, une erreur de 1 à 2 0/0 est difficile à mettre en évidence, étant à peu près de l'ordre des indécisions de pesée. Enfin, un procédé employant un courant de 0,1 amp., s'il est utilisable, conduit à des opérations de longue durée.

Ayant pendant longtemps déposé de l'antimoine en quantités assez faibles, j'avais cru reconnaître que la méthode est exacte; mais, en opérant sur des prises d'essais plus fortes, j'ai observé qu'il n'en était rien.

Je suis parti d'une solution de chlorure d'antimoine titrée par précipitation et pesée du sulfure. Cette solution avait été préparée en précipitant de l'émétique par l'hydrogène sulfuré, purifiant le sulfure par solution dans le sulfure de sodium, reprécipitation par HCl, lavage et solution dans l'acide chlorhydrique. Les échantillons d'émétique dont j'ai disposé renfermaient du plomb en quantité appréciable, d'où une cause d'erreur possible, le plomb pouvant être compté comme antimoine, lors de la précipitation par H^2S et échappant au dosage électrolytique.

Essais.

Dans chaque cas, la solution renfermait 80 cm³ Na²S, $d = 1,14$, et 5 g. KCy. Le volume total variant de 100 à 130 cm³.

I = 1,5 ampère.

Temps = 35 minutes.

Volts anode-cathode = 1,5.

Après une vingtaine de minutes d'électrolyse, le dégagement d'hydrogène devient très abondant.

Résultats.

Volume de la solution	Sb théorie	Sb pesé
100 cm ³	0,1342 g.	0,1355 g.
105	0,1677	0,1702
130	0,3355	0,340
130	0,3355	0,340

La surcharge est constante. Pour les faibles quantités d'antimoine, elle peut être confondue avec les erreurs de pesée, bien qu'ici, les erreurs soient toujours de même sens et aient un caractère systématique, mais avec les fortes doses, la surcharge est manifeste. J'ai pensé que cette surcharge était due, non à de l'eau mère interposée, mais à un hydrure, ce qui est plus conforme aux faits observés couramment en électrolyse. S'il en est ainsi, on peut espérer améliorer les résultats en opérant sur cathode de mercure, pour laquelle l'hydrogène, présente une surtension notable, par rapport au platine. Je n'ai pas employé la cathode de mercure elle-même, qui est d'emploi peu commode, mais la cathode de platine recouverte de mercure par voie galvanique. Pour obtenir un dépôt bien continu, et non des gouttelettes isolées, il faut électrolyser une solution nitrique de nitrate de mercure, à une température voisine de l'ébullition. Environ 0,100 g. de ce métal a été employé dans chaque essai.

Les essais ont été conduits comme suit :

Electrolyte : 80 cm³ Na²S, $d = 1,14$, 8 g. KCy.

Volume 130 cm³.

Volts anode-cathode = 1,8 max.

Temps = 45 minutes.

Résultats.

Ampères	Sb théorie	Sb pesé
2,0 à 0,2	0,3355 g.	0,3345 g.
1,5 à 0,2	0,3355	0,3355
1,5 à 0,2	0,3355	0,336
5,0 à 0,2	0,670	0,669
5,0 à 0,2	0,670	0,670

Dans tous ces essais, il n'a pas été observé de dégagement d'hydrogène. Le dépôt est gris de fer, très adhérent. Il ne subit pas de perte de poids par séjour de 10 minutes à l'étuve à 100°.

J'ai renouvelé une expérience sur cathode de platine, en limitant la tension à une valeur inférieure à la précédente : 1,3 volt, il y a eu néanmoins surcharge.

Sb théorie	Sb pesé
0,1677 g.	0,1689 g.
0,1677	0,171

Il n'est pas absolument nécessaire de contrôler le potentiel cathodique et j'ai obtenu des résultats assez convenables, quoiqu'un peu forts, en opérant avec un courant constant de 1,5 ampère, d'après le mode opératoire décrit plus haut.

Résultats.

Sb Théorie . . .	0,1677	0,1677	0,3335	0,671	0,671
Sb Trouvé . . .	0,166	0,167	0,3335	0,6725	0,672

Il apparaît donc que la surcharge est liée à la production d'un abondant dégagement d'hydrogène en cathode. J'ai cru tout d'abord, que c'était l'hydrogène fixé qui entraînait directement la surcharge, il n'en est rien, car dans cette hypothèse son poids est beaucoup trop faible. En effet, 0,100 g. d'antimoine déposé, chauffé et sublimé dans le vide de la trompe à mercure ne libèrent que 1 cm³ d'hydrogène, pesant environ, 0,1 mmg. La surcharge est constituée essentiellement par de l'eau mère, très riche en sels, occluse par le dépôt, qui obtenu en même temps qu'une grande quantité d'hydrogène est libérée, présente une texture poreuse. En effet : un dépôt de 0,392 g. accusant un excès de poids de 0,007 g. a été dissous dans l'acide nitrique et la solution rendue chlorhydrique a été électrolysée, en présence de formol. Le liquide séparé de l'antimoine a été évaporé et

le résidu calciné. J'ai obtenu ainsi 0,0045 g. de chlorure alcalin ce qui montre la présence d'eau mère dans le dépôt.

Les résultats corrects du dosage sur cathode recouverte de mercure tiennent sans doute à l'absence de dégagement appréciable d'hydrogène et consécutivement à une structure compacte du dépôt.

On pourrait présenter l'observation suivante : la faible couche de mercure utilisée est bientôt recouverte d'antimoine et tout doit se passer comme si l'on employait une cathode d'antimoine, ce qui place dans les mêmes conditions qu'avec la cathode de platine et l'utilité du mercure n'apparaît pas. On sait, en effet, qu'il suffit d'une très faible épaisseur d'un certain métal, déposé sur platine, pour que la différence de potentiel entre la cathode ainsi préparée et une solution saline soit la même que celle observée avec une lame massive du métal déposé. Ainsi, une cathode de platine, recouverte d'une couche de cuivre de moins de $1\ \mu\mu$ d'épaisseur se comporte comme une lame de cuivre (Oberbeck, *Wiedemanns, Annalen der Physik*, 31, 1887). Pour Zn, l'épaisseur est de 2 à $3\ \mu\mu$ et pour Cd de 1 à $2\ \mu\mu$. Avec PbO_2 , l'épaisseur doit atteindre $4,2\ \mu\mu$ (Maurain. Les états physiques de la matière, Alcan 1910). On peut estimer que dans le cas présent, le mercure se diffuse dans l'antimoine déposé en formant un amalgame pour lequel l'hydrogène présente une surtension telle que ce gaz ne peut se dégager, cette surtension n'est d'ailleurs pas niable, puisqu'on n'observe pas de production gazeuse, à l'inverse de ce qui se passe sur platine. Au reste, je ne suis pas certain qu'un dépôt galvanique puisse être assimilé sous tous les rapports à une lame massive du métal. Si nous détachons une pellicule de nickel déposé sur fer, et qu'on regarde cette mince feuille par transparence, on observe qu'elle est percée d'un grand nombre de petits trous, elle ne forme pas une couche continue, dans ce cas, peut-on faire abstraction *a priori*, de la nature

du support? Quoi qu'il en soit pour ce qui nous occupe, le mercure déposé comme je l'indique joue un rôle très net.

DOSAGE DE L'ANTIMOINE EN MILIEU CHLORHYDRIQUE

Le dosage en milieu de sulfure est recommandable tant pour son exactitude que pour la beauté du dépôt, très adhérent, mais ce n'est pas une forme de séparation, le milieu employé ne se prêtant pas au dépôt éventuel d'autres métaux. E. P. Schoch et D. J. Brown (*J. Amer. Chem. Soc.*, p. 1660, 1916) ont préconisé le dépôt d'antimoine à partir de solutions chlorhydriques, additionnées de chlorhydrate d'hydroxylamine. Ce réducteur aujourd'hui fort employé en électrolyse, outre qu'il évite dans certains cas (plomb) les dépôts en anode, permet l'emploi des liqueurs chlorhydriques, en supprimant le dégagement de chlore à l'anode et l'attaque de celle-ci. L'opération doit être faite à une température comprise entre 50° et 70°. Au-dessous de cette température, le dépôt serait impur (Sb explosif), au-dessus on risque des pertes par volatilisation. Je n'ai d'ailleurs jamais eu l'occasion d'observer ce dernier phénomène, même en soumettant la solution à une ébullition de plusieurs minutes.

ÉLECTROLYSE D'UNE SOLUTION DE SEL ANTIMONIEUX

Très fréquemment le dépôt est defectueux. Il est facilement noir et d'une adhérence insuffisante. Je n'ai eu un métal de bonne cohésion qu'avec des densités de courants assez faibles.

Essais :

I. — Electrolyte : SbCl_3 , 20 cm³ HCl, D = 1,20, 2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine, volume 200 cm³.

Température : 60°, I = 1,5 ampère.

Sb théorie : 0,3926 g.

Sb pesé : 0,3935 g.

En augmentant le courant, l'antimoine cesse d'adhérer et sa pesée devient illusoire.

II. — Même électrolyte que ci-dessus, mais emploi d'un courant de 3 ampères.

Sb théorie : 0,3928 g.

Sb pesé : 0,383 g.

ÉLECTROLYSE D'UNE SOLUTION DE SEL ANTIMONIQUE

De bons résultats sont obtenus en prenant la précaution d'oxyder l'antimoine, au moyen du chlorate de potasse. A cet effet, la liqueur à électrolyser dans laquelle on n'a pas encore ajouté le chlorhydrate d'hydroxylamine est additionnée de chlorate de potasse jusqu'à dégagement de chlore et chauffée pendant quelques minutes. Le dosage est ensuite poursuivi à la manière ordinaire. Dans ces conditions, on obtient un dépôt gris de fer très adhérent, même quand on utilise un fort courant d'électrolyse.

Courant	Sb théorie	Sb trouvé
3 ampères	0,3926 g.	0,3935 g.
4 ampères	0,3926	0,3925
4 ampères	0,1963	0,197

Avec les sels antimonieux, le dépôt ne devient mauvais que vers la fin de l'électrolyse, à un moment où la concentration des ions Sb est faible, et où il devient impossible d'éviter une décharge importante d'ions H, générateurs d'hydrure d'antimoine. Avec le sel au maximum d'oxydation, il est vraisemblable que l'activité chimique des ions H est employée plutôt à la réduction du composé antimonique qu'à la production d'hydrure.

CONTROLE DU POTENTIEL AUXILIAIRE

Dans le cas de séparations, il est nécessaire d'effectuer le dépôt d'antimoine, en contrôlant le P. A. Sa valeur mini-

mum est de 200 millivolts, l'électrode auxiliaire étant à KClN. C'est d'ailleurs de cette électrode qu'il sera question dans tout le reste du travail.

SÉPARATION ANTIMOINE-CUIVRE

L'antimoine, le cuivre, le bismuth se déposent, pratiquement au même P. A., il n'est donc pas question de les séparer par réglage de celui-ci. La séparation antimoine-cuivre présente un intérêt pratique, ces 2 métaux se trouvant souvent réunis dans les alliages. Sand a opéré en milieu tartrique, le cuivre seul se dépose. Pour cette opération, le contrôle du P. A. est nécessaire. Le Roy Mc Cay (*J. Amer. Chem. Soc.*, t. XXXVI, p. 2375, 1914) a observé que la solution d'un sel antimonique additionnée d'une petite quantité d'acide fluorhydrique ne fournit plus d'antimoine par électrolyse, par suite de la formation d'un complexe. J'ai dû préciser quelque peu les propriétés de ce complexe au point de vue électrolytique.

Le Roy Mac Cay dissout le métal ou l'alliage dans un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique. Notons en passant que ce mélange est un dissolvant remarquable des alliages Sb-Cu-Pb-Sn. L'antimoine est peroxydé au moyen de bichromate de potasse, ajouté jusqu'à virage de la solution au jaune. Si on électrolyse une telle liqueur sans précautions spéciales, le cuivre se dépose intégralement et l'antimoine reste en solution, la séparation est parfaite.

J'ai été amené à examiner ce qui se passe en liqueur chlorhydrique. Si on part d'une solution antimonieuse que l'on oxyde par le chlorate de potasse, l'électrolyte étant préparé comme il a été dit, mais en ajoutant en plus 5 cm³ d'acide fluorhydrique, on observe toujours un dépôt d'antimoine, comme l'indique l'exemple suivant :

Sb introduit	Sb déposé
—	—
0,072 g.	0,018 g.

Une partie du complexe est détruite par réduction, car le complexe ne concerne que les sels antimoniques. L'hydroxylamine n'intervient d'ailleurs pas, car en pratiquant l'électrolyse avec le concours d'un diaphragme : vase poreux, et supprimant le chlorhydrate d'hydroxylamine du compartiment cathodique, on observe le même dépôt d'antimoine. Il y a donc bien eu réduction du complexe, qui est relativement peu résistant. J'ai pris soin de vérifier que l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique oxyde quantitativement les sels antimonieux en sels antimoniques, et qu'ainsi la précipitation d'antimoine n'est pas consécutive à une oxydation incomplète. Si l'oxydation du sel antimonieux est faite au moyen du bichromate de potasse, l'électrolyse en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine ne libère plus d'antimoine. Il est probable que la présence du sel de chrome oxydé et réduit tour à tour, s'oppose à la réduction du complexe.

Cette opinion reçoit une certaine confirmation du fait qu'en substituant au bichromate de potasse, du vanadate d'ammoniaque, ajouté à coloration jaune persistante de la solution, le complexe reste stable au cours de l'électrolyse et qu'on n'observe aucun dépôt d'antimoine.

CHAPITRE V

Le plomb

Sa séparation d'avec le bismuth, l'antimoine et le cuivre.

Le milieu chlorhydrique, en présence d'un réducteur convient au dépôt du plomb en cathode. E. P. Schoch et D. J. Brown (*J. Amer. Chem. Soc.*, t. XXXVIII. p. 1660, 1916) ont employé comme réducteur soit le chlorhydrate d'hydroxylamine, soit le formol. Leur mode opératoire est le suivant : Des quantités pesées de chlorure de plomb sont dissoutes dans 200 cm³ d'eau chaude renfermant 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On ajoute le réducteur : 10 cm³ de solution commerciale de formol ou 2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Electrolyser avec un courant de 1,5 amp. pendant 25 à 40 minutes, la température est comprise entre 50° et 70°. Employer une cathode cuivrée.

En opérant ainsi j'ai obtenu constamment des résultats trop forts, parfois tellement exagérés que la détermination n'a plus de sens. Le dépôt de plomb est blanchâtre, chargé, d'hydrate. C'est là d'ailleurs un phénomène fréquent en électrolyse, qui a pour cause une acidité trop faible de l'électrolyte. A l'occasion du dépôt du plomb avec contrôle du P. A., je reviendrai sur cette cause d'erreur. Pour obtenir des résultats satisfaisants, il est indispensable d'augmenter l'acidité. Celle-ci doit être comprise entre 15 cm³ et 20 cm³ d'acide chlorhydrique : $d = 1,19$, pour 100 cm³ d'électrolyte.

Avec un peu d'habitude, on reconnaît facilement si un dépôt de plomb est correct, ou surchargé. Un bon dépôt doit être gris de fer, uni, sans traînées blanchâtres, son adhérence est parfaite. Il est généralement inutile de faire usage

d'une cathode cuivrée et on peut déposer le plomb directement sur platine. C'est seulement pour la précipitation des faibles quantités : 0,010 g. et au-dessous que la cathode de platine ne convient pas. On observe toujours dans ce cas, un dépôt incomplet, qui fait même parfois complètement défaut. Ce résultat est dû au fait, que le potentiel cathodique nécessaire au dépôt du plomb, aux très faibles concentrations, est supérieur à celui de décharge des ions H sur platine. Il faut employer une cathode plombée au préalable, la tension nécessaire pour la décharge des ions H est accrue, et le dépôt de plomb peut être obtenu. Le tableau suivant renferme un certain nombre de résultats montrant l'effet fâcheux d'un défaut d'acidité. On verra que quelques résultats correspondant à des dépôts effectués dans un milieu de forte acidité présentent un poids trop faible. Comme je le montrerai plus loin, il est utile pour déposer le plomb avec certitude de contrôler le P. A.

PbCl ²	Pb théorie	Pb trouvé	cm ³ HCl	Vol.	I	E à la fin	Temps en min.
0,225 g.	0,1675 g.	0,1735 g.	10	200 cm ³	2 amp.	1,4 volt.	20
0,225	0,1675	0,1738	10 cm ³ (formol)	200	2	1,7	25
0,222	0,166	0,167	20	150	2	1,7	25
0,225	0,1675	0,167	20	100	2	1,6	25
0,2015	0,1506	0,152	10	100	2	1,6	25
0,264	0,1974	0,1965	20	100	2	1,6	20
0,5225	0,3903	0,386	20	100	2	1,6	30
0,7355	0,549	0,537	20	100	3		
0,7185	0,5372	0,538	20	100	3	1,6	30
0,604	0,4516	0,451	20	100	3	1,6	30
0,401	0,3002	0,3015	20	100	3	1,9	30
0,126	0,0942	0,0935	20	100	3	1,9	25
0,0245	0,0183	0,0177	20	100	3	1,9	20
0,007	0,0052	0,0042	20	100	3	2,0	20
0,013	0,0097	0,0095	10	125	3	2,1	20
0,0115	0,00859	0,0085	10	150	3	2,2	20

DÉPOT DU PLOMB EN DIFFÉRENTS MILIEUX

Les nécessités de l'analyse ne permettent pas toujours d'opérer en liqueur purement chlorhydrique, on peut se trouver notamment en présence d'acide azotique et d'acide fluorhydrique. Le premier sert dans certains cas à amener la substance à analyser en solution, le second est employé à la séparation du plomb et de l'étain, et son usage est constant quand ces deux métaux sont présents à la fois. L'acide fluorhydrique a été considéré jusqu'ici comme étant d'un emploi difficile, par suite de son action sur le verre. J'ai cru moi-même utile, dans une méthode d'analyse des métaux blancs, établie en collaboration avec M. Kling, de faire usage de vases paraffinés, ce qui apporte une complication réelle aux opérations. Pour les travaux d'électrolyse qui sont souvent effectués à température trop élevée pour que la paraffine soit utilisée, je ne savais trop à quelle substance m'adresser pour la confection des vases. J'avais pensé employer la bakelite, soit sous forme de vernis appliqué sur le verre, soit sous forme d'objets massifs, je me suis aperçu qu'il était plus simple de se servir de verres ordinaires qui résistent suffisamment (spécialement ceux d'Iéna) et la durée d'un gobelet n'est pas sensiblement écourtée, par un emploi prolongé de liqueurs fluorhydriques étendues. Quant à la silice dissoute, elle ne gêne en rien les opérations. Le tableau suivant donne le résultat de dosages de plomb en différents milieux,

Acidité du milieu		Pb théorie	Pb trouvé
HCl	$d = 1,19$ à $20,0$ o/o	0,305 g.	0,305 g.
HCl	$d = 1,19$ à $7,5$ o/o	0,2985	0,297
NO ³ H	$d = 1,33$ à $2,5$ o/o		
HCl	$d = 1,19$ à $5,0$ o/o	0,3017	0,3025
NO ³ H	$d = 1,33$ à $2,5$ o/o		
HF	concentré à $2,5$ o/o		

L'acidité des deux derniers milieux est la même du point de vue de la saturation par un alcali. Comme on le voit, ils

conviennent tous au dépôt du plomb. Quand on électrolyse une solution de plomb renfermant de l'acide nitrique en quantité importante, on observe sur la cathode la production de petits cristaux de plomb. Le dépôt peut être pesé, mais son adhérence laisse un peu à désirer. En liqueur fluorhydrique, le dépôt est blanc, compact et très adhérent. Pour ces raisons, il est à conseiller d'employer pour le dosage du plomb un liquide renfermant HF et HCl, qu'il s'agisse de séparation ou d'un dosage isolé.

DÉPÔT DU PLOMB AVEC CONTRÔLE DU POTENTIEL AUXILIAIRE

Quand on contrôle le P. A., il est nécessaire pour déposer la totalité du plomb, qu'il s'élève à 420 millivolts. Je reviendrai sur cette question à propos de la séparation Pb, Sb, Cu.

SÉPARATION DU PLOMB ET DU BISMUTH

Quand on électrolyse une solution nitrique d'un sel de plomb et d'un sel de bismuth, il y a toujours entraînement de bismuth par le peroxyde de plomb. Sand a essayé de régler le potentiel de l'anode pour effectuer cette séparation, mais il n'a pas réussi à obtenir de bons résultats.

Hollard et Bertiaux (*Analyse des métaux par électrolyse*, 1919, p. 106) ont décrit une méthode permettant de séparer le bismuth, du plomb, en milieu sulfurique, contenant une certaine quantité d'alcool. Le procédé est très lent : 48 heures et les résultats publiés ne concernent que de faibles poids de bismuth. J'ai essayé d'appliquer la méthode à l'analyse rapide, mais sans succès.

La solution nitrique des deux métaux est additionnée de 2 cm³ d'acide sulfurique concentré et évaporée à production de fumées blanches. Après refroidissement j'ajoute 10 cm³ SO⁴H², 150 cm³ d'eau et 40 cm³ d'alcool. L'électrolyse est faite à froid.

$$\begin{aligned} P. A. &= 160 \text{ millivolts} \\ I &= 0,5 \text{ à } 0,1 \text{ amp.} \\ \text{Temps} &= 30 \text{ minutes} \\ Pb &= 0,0987 \text{ g.} \\ Bi &= 0,100 \text{ g.} \end{aligned}$$

Le dépôt de bismuth manque d'adhérence, pour cette raison, il est souvent impossible de le peser. Dans les cas les plus favorables, il y a eu des pertes au lavage et à la dessiccation.

Bi pesé : 0,086-0,095 g.

Un essai fut fait en déposant le bismuth sur la cathode préalablement recouverte de mercure, l'adhérence est encore mauvaise.

Sand (*J. of. Chem. Soc.*, Trans I, p. 385, 1907) sépare le plomb du bismuth en opérant en milieu nitrique et en présence d'une assez forte quantité de glucose, réducteur employé en vue de prévenir le dépôt du peroxyde de plomb en anode. On dépose ainsi le bismuth en premier lieu, le plomb étant ensuite obtenu en milieu ammoniacal. Les résultats publiés par Sand sont médiocres, le bismuth présentant toujours une surcharge appréciable, due à un entraînement du plomb. En outre ce dernier métal se dépose d'une part en cathode, pour le principal et d'autre part en anode pour quelques milligrammes. C'est là une circonstance assez fâcheuse, de diviser l'élément dosé en deux parts et de nature à augmenter les erreurs.

Bien que la méthode soit, *à priori*, peu séduisante, j'ai fait néanmoins quelques essais de séparations.

Le mélange des nitrates de plomb et de bismuth est étendu à 100 cm³ avec de l'eau. On ajoute 20 g. d'acide tartrique et on électrolyse pour bismuth à la température de 70°. Dans ce cas, j'ai employé exceptionnellement une électrode auxiliaire NO³K N/. La solution séparée du bismuth est neutralisée par l'ammoniaque, dont on ajoute un excès de 5 cm³ (ammoniaque à 20 o/o) on électrolyse pour Pb.

Résultats.

Bismuth		Plomb	
Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
0,0996 g.	0,098 g.	0,0987 g.	0,101 g
0,2495	0,2455	0,1974	0,2015 (0,032)
0,2495	0,253	0,1974	0,1945 (0,032)

Les quantités de plomb indiquées représentent le plomb total : Pb et PbO^2 transformé en Pb. Les nombres entre parenthèses sont relatifs au poids de PbO^2 déposé.

Le P. A. pour le dépôt du bismuth est de 240 mv. Ainsi la séparation est médiocre et la méthode a le défaut de charger le bain d'une importante quantité de glucose peu favorable aux opérations ultérieures.

SÉPARATION EN MILIEU CHLORHYDRIQUE,
EN PRÉSENCE DE CHLORHYDRATE D'HYDROXYLAMINE

E. P. Schoch et D. J. Brown (*loc. cit.*) déposent le bismuth en liqueur chlorhydrique en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine. Récemment Engelenburg (*Zeit. anal. Chem.*, t. LXII, p. 257, 1923) a trouvé que dans ces conditions le dépôt de bismuth manque d'adhérence.

J'ai effectué un certain nombre d'essais en liqueur purement chlorhydrique. Le bismuth est à l'état de chlorure et l'électrolyte renferme : 15 cm³ HCl conc. 2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Volume : 100 cm³. Température : 70°.

Résultats.

Bismuth		P. A. de dépôt	Aspect du dépôt
Théorie	Trouvé		
0,196 g.	0,1935 g.	160 mv	gris foncé, adhérent
0,196	0,200	240 mv	gris foncé
0,196	0,171	200 mv	faible adhérence

A bas potentiel auxiliaire; 160 mv, le dépôt est de bonne apparence, mais il est incomplet. A potentiel auxiliaire plus élevé, il est surchargé quand il est complet, ou déficitaire par suite de pertes pendant les manipulations. Ceci est dû

au fait que le bismuth est déposé en même temps que les ions H sont libérés et qu'il a une tendance extrême à former des hydrures qui manquent de cohésion. J'ai essayé de déposer le bismuth sur cathode recouverte de mercure, aucune amélioration n'a été observée.

Le dépôt du bismuth est correct en milieu nitrique, les ions hydrogène étant employés à la réduction des ions NO^3 , de préférence à la formation d'hydrures.

J'ai tout d'abord vérifié que séparément le plomb et le bismuth donnent de bons dépôts en milieu nitrique, en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine. Les deux dépôts sont obtenus sans difficulté. J'ai arrêté alors le mode opératoire suivant pour la séparation :

La solution des deux métaux (nitrates ou chlorures) est additionnée de 4 cm³ d'acide nitrique de densité 1,33, puis de 2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Le volume de la solution est porté à 85 cm³, chauffer vers 70° et électrolyser pour bismuth avec un P. A. de 240 millivolts (electrode à KCl N/). Le bismuth est déposé quand le courant tombe à une faible valeur. Le dépôt doit être gris de fer et non noir, coloration observée quand on laisse trop monter le P. A. Il est prudent de commencer l'électrolyse avec un courant de 1,5 amp. au plus et de surveiller très attentivement le millivoltmètre pendant les premières minutes d'électrolyse. Le bismuth étant déposé, électrolyser pour plomb avec un P. A. de 400 à 420 mv.

Résultats.

Bismuth		Plomb	
Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
0,1992 g.	0,1995 g.	0,0987 g.	0,100 g.
0,3106	0,310	0,0171	0,018
0,3576	0,358	0,0171	0,018
0,3576	0,3575	0,004	0,004
0,089	0,088	0,1714	0,1725
0,0044	0,0045	0,1714	0,1715
0,1788	0,178	0,1714	0,1705
0,2682	0,2685	0,0857	0,0865

La séparation est très bonne, mais elle demande de l'attention et quelque habitude pour être réussie.

SÉPARATION CUIVRE-ANTIMOINE-PLOMB

On sait que le cuivre et l'antimoine se déposent en même temps à un P. A. égal à celui du dépôt de bismuth. Le milieu chlorhydrique convient bien au dépôt des trois métaux. La séparation bismuth-plomb ayant été réalisée, il apparaît que celle du cuivre et de l'antimoine avec le plomb puisse être considérée comme résolue, d'autant plus que les deux premiers de ces métaux, ne présentent pas les mêmes difficultés de dépôt que le bismuth.

J'ai fait quelques essais en vue de déposer cuivre et antimoine en présence de plomb.

La solution des trois chlorures est additionnée de 10 cm³ HCl, $d = 1,19$ et étendue à 100 cm³. Je porte à la température de 60° et ajoute 2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine. L'électrolyse est faite avec un P. A. de 240 mv. Au début le courant est de 2 ampères, après 8 à 10 minutes, il tombe à 0,15 amp.

J'ai pris :

$$\begin{array}{rcl} \text{Cu} & = & 0,0988 \text{ g.} \\ \text{Sb} & = & 0,072 \\ \hline \text{Total} & = & 0,1708 \text{ g.} \end{array}$$

Dans chaque essai, était introduit 0,500 g. PbCl². En général le poids du dépôt cuivre-antimoine est trop fort j'ai obtenu pour celui-ci :

0,1765 g. ; 0,1716 g. ; 0,1715 g. ; 0,1755 g. ; 0,1715 g. ; 0,175 g.

Il est probable que cette surcharge est due à la présence d'un peu de plomb. J'ai dissous le dépôt dans un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique et soumis le liquide oxydé par le bichromate à l'électrolyse. Dans ces conditions l'antimoine est engagé dans un complexe et il n'y a pas à

craindre son entraînement par le peroxyde de plomb, qui doit se déposer en anode. Par ce procédé, je n'ai pas pu déceler de plomb dans le dépôt présentant la surcharge.

J'ai été conduit à rechercher les conditions de dépôt de faibles quantités de plomb et j'ai opéré au sein de divers milieux.

DÉPÔT DE PETITES QUANTITÉS DE PLOMB

A) *Milieu nitrique.*

L'essai a été conduit comme à l'ordinaire en liqueur très acide. Température : 50° .

Electrolyte : $25\text{ cm}^3\text{ NO}_3\text{H}$, $d = 1,33$. Volume : 100 cm^3 .

Durée : 20 minutes.

Courant : 2 ampères.

Le plomb est ajouté sous forme de solution titrée de nitrate.

Résultats.

PbO ² pesé	Pb trouvé	Pb théorie
0,0045 g.	0,0038 g.	0,0037 g.
0,0040	0,0034	0,0037
0,004	0,0034	0,0037
0,002	0,0017	0,0018

Il est facile par ce procédé de retrouver de très petites quantités de plomb en solution. On peut au point de vue purement qualitatif déceler ainsi des quantités de plomb très faibles : 0,1 mg. Il suffit de prendre la précaution de faire plonger à peine l'électrode dans le liquide, le dépôt brun de peroxyde de plomb se reconnaît aisément. La recherche ne peut être faite en présence d'antimoine.

B) *Milieu nitro-fluorhydrique.*

C'est le milieu qui convient à la recherche actuelle.

L'électrolyse est faite dans les mêmes conditions que précédemment : température $= 50^{\circ}$.

PbO ² pesé	Pb trouvé	Pb théorie
0,0026 g.	0,0023 g.	0,0037 g.
0,0015	0,0013	0,0037

A température ordinaire on n'observe aucun dépôt. En milieu nitro-fluorhydrique, le dépôt de faibles quantités de plomb est incomplet. J'ai essayé d'opérer sur une anode recouverte au préalable de peroxyde de plomb (PbO² : 0,100 à 0,130 g.) L'électrolyse a été faite à froid avec un courant de 2 ampères.

Même milieu que plus haut.

PbO ² pesé	Pb trouvé	Pb théorie
0,0055 g.	0,0046 g.	0,0037 g.
0,0035	0,0029	0,0037
0,0037	0,0031	0,0037

Ici les résultats ont été relativement satisfaisants.

C) Dépôt de plomb en cathode.

Nous avons vu qu'il n'est pas possible de déposer de faibles quantités de plomb : quelques milligrammes, sur une cathode de platine, mais que le dépôt a lieu sur cathode préalablement plombée. J'ai essayé d'effectuer l'opération en milieu nitro-fluorhydrique. Le bain renferme 5 cm³ NO³H, $d = 1,33$, 5 cm³ HF à 48 o/o, 2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine, le volume étant de 100 cm³. Electrolyse pendant 20 minutes avec un courant de 2 ampères. Température : 50°.

Pb trouvé	Pb théorie
0,0015 g.	0,0037 g.

Il résulte de ces essais, qu'on peut séparer convenablement de petites quantités de plomb, d'avec le cuivre et l'antimoine, en milieu nitro-fluorhydrique, l'anode étant de préférence recouverte au préalable de peroxyde de plomb. J'ai pu ainsi vérifier que le dépôt Sb-Cu entraîne du Pb.

On pourrait donc, soit récupérer cette faible quantité de plomb, soit exécuter une double électrolyse pour cuivre-anti-

moine et réunir les deux liqueurs contenant le plomb. L'une et l'autre de ces solutions sont peu élégantes et la seconde augmente la durée de la séparation. J'ai donc été amené à étudier de près les conditions de cette séparation, que j'avais considérée, tout d'abord comme ne devant pas retenir l'attention.

CONDITIONS DU DÉPÔT CUIVRE-ANTIMOINE

Il y a intérêt pour séparer ces deux métaux d'avec le plomb à les déposer à un P. A. aussi bas que possible.

J'ai effectué le dépôt d'un mélange cuivre-antimoine à partir de deux solutions de chlorures :

$$\begin{array}{r} \text{Cu} = 0,0985 \text{ g.} \\ \text{Sb} = 0,0720 \\ \hline 0,1705 \text{ g.} \end{array}$$

Electrolyte : $\text{NO}^3\text{H}(d=1,33) = 1 \text{ cm}^3$, $\text{HCl conc.} = 10 \text{ cm}^3$.
Chlorhydrate d'hydroxylamine = 2 g. Volume : 100 cm^3 .
Température : $65^0\text{-}70^0$.

On fait croître le P. A. jusqu'à commencement de dépôt. Pour 160 millivolts, on observe le début du dépôt d'antimoine, puis le cuivre se dépose ensuite. En fonction du P. A. on obtient les poids suivants du métal :

P. A.	Poids du dépôt	Théorie	Temps
160 mv.	0,1675 g.	0,1705 g.	35 min.
200 mv.	0,170	0,1705	35 min.

Il est donc nécessaire pour obtenir un dépôt complet d'opérer à un P. A. minimum de 200 millivolts.

POTENTIEL AUXILIAIRE DE DÉPÔT DU PLOMB SUR CATHODE DE PLATINE

Dans ces essais, des quantités pesées de plomb ont été attaquées par un mélange de $1 \text{ cm}^3 \text{ NO}^3\text{H}$, $d = 1,33$ et $10 \text{ cm}^3 \text{ HCl conc.}$

Volume du liquide : 100 cm³.

Chlorhydrate d'hydroxylamine : 2 g.

Température : 60°-70°.

On a choisi pour chaque expérience un P. A. déterminé, qui a été maintenu fixe pendant toute la durée de l'expérience. Tant que le plomb ne se dépose pas, le courant reste très faible : 0,1-0,2 ampère environ. Dès que le dépôt a lieu, on peut faire croître notablement le courant : plusieurs dixièmes d'ampère, sans observer de variation du potentiel auxiliaire. Ce signe, très sensible, et l'aspect de la cathode renseignent immédiatement sur le commencement de dépôt du plomb.

On trouvera dans le tableau ci-dessous, le résultat des essais effectués :

Plomb employé	P. A. en mv.			Plomb déposé en 20 minutes
	280	310	360	
	Pb déposé			
0,104 g.	néant	néant	dépôt	0,0955 g. à 360 mv.
0,206	»	»	»	0,174 »
0,304	»	»	»	0,251 »
0,401	»	dépôt	»	0,034 à 310 mv.
0,504	»	»	»	0,241 »

On peut faire les remarques suivantes :

Pour les quantités de plomb de 0,300 g. et au-dessous le dépôt commence nettement à 350 mv. Pour des quantités de l'ordre de 0,400 g. l'apparition du métal sur la cathode a lieu dès que le P. A. atteint 310 millivolts.

Il n'est pas recommandable d'opérer avec des concentrations en plomb, aussi fortes, car on atteint la limite de solubilité du chlorure de plomb qui se plaque sur la cathode au moindre refroidissement de la liqueur.

L'antimoine et le cuivre exigent pour un dépôt complet un P. A. de 200 millivolts, on peut donc estimer que n'importe quelle quantité de plomb compatible avec la composition du milieu, peut être séparée de l'antimoine et du cui-

vre par ce procédé, à la condition que les résultats cités plus haut soient valables pour une cathode de cuivre ou d'antimoine, car dès que le platine est recouvert par l'un de ces métaux, il ne faut plus envisager exclusivement la cathode de platine, mais bien celle recouverte de cuivre et d'antimoine, qui peut se comporter différemment.

POTENTIEL AUXILIAIRE DE DÉPÔT DU PLOMB SUR CATHODE
RECOUVERTE D'ANTIMOINE

Des expériences analogues aux précédentes ont été effectuées sur cathode recouverte d'antimoine. Le dépôt obtenu par électrolyse d'une solution chlorhydrique d'antimoine en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine pèse 0,035 g. à 0,040 g. Il est suffisant pour recouvrir convenablement le platine. Le tableau ci-dessous réunit les résultats obtenus :

Pb en solution	P. A. en mv				Pb déposé
	240	280	310	360	
0,104 g.	néant	néant	néant	dépôt	0,057 g. en 10 m.
0,204	»	»	»	dépôt	0,096 »
0,303	»	»	»	dépôt	0,146 »
0,407	»	»	»	dépôt	0,221 »

Dans tous les cas, le dépôt a commencé très sensiblement quand le P. A. atteint 350 mv. Ainsi donc, le dépôt du plomb se produit sur cathode recouverte d'antimoine, dans les mêmes conditions que sur cathode de platine pour les faibles concentrations. Pour les plus fortes, on n'observe pas comme sur cathode de platine un abaissement du P. A. minimum de dépôt. A potentiel auxiliaire égal, le plomb se dépose moins rapidement sur antimoine que sur platine ; en somme, le dépôt de plomb se fait à potentiel un peu moins bas sur antimoine que sur platine.

POTENTIEL AUXILIAIRE DE DÉPÔT DU PLOMB SUR CATHODE
RECOUVERTE DE CUIVRE

Les expériences ont été calquées sur les précédentes :

Résultats.

Pb en solution	P. A. en mv.		Pb déposé
	280	310	
0,205 g.	néant	dépôt	0,202 g. en 10 min. (1,5 — 0,35 amp.).
0,207	»	»	0,138 en 10 min. (0,7 amp.).
0,306	»	»	0,059 en 10 min. (0,25 amp.).
0,404	»	»	0,064 en 10 min. (0,25 amp.).

Les nombres donnés dans la dernière colonne ne correspondent pas à la totalité du dépôt compatible avec le P. A. choisi, ils fournissent de simples renseignements, en indiquant le poids de métal déposé en fonction du courant. Dans la première expérience, on a pu déposer presque tout le plomb, alors que la troisième et la quatrième montrent que pour un P. A. de 310 mv., un très faible courant a amené un dépôt très notable de métal.

Sur cuivre, le plomb se dépose donc nettement plus bas que sur platine ou sur antimoine.

On peut conclure de ces expériences qu'il y a entre le P. A. de dépôt de l'antimoine et du cuivre d'une part et du plomb, d'autre part, des différences suffisantes pour qu'une séparation soit possible par réglage du potentiel cathodique, quelle que soit la nature de la cathode. Les mauvais résultats obtenus précédemment ont donc une autre cause. Pour la mettre en évidence, j'ai examiné séparément les circonstances de la séparation cuivre-plomb et antimoine-plomb.

SÉPARATION CUIVRE-PLOMB

Les essais ont été effectués en milieu nitro-chlorhydrique. Le cuivre a été introduit sous forme de chlorure cuivrique, le plomb étant sous la forme métallique. L'attaque est faite au moyen d'un mélange de $2 \text{ cm}^3 \text{ NO}^3\text{H } d=1.33$ et $10 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ conc. le volume est complété à 100 cm^3 et la liqueur est additionnée de 2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine. L'électrolyse pour cuivre est faite vers 50^0 - 60^0 . Dans ces essais, la quantité de cuivre est toujours la même, les poids de plomb seuls variant.

Le cuivre est déposé à un potentiel auxiliaire de 240 mv. En général, le dépôt n'a pas lieu dès le début de l'électrolyse, il faut souvent attendre plusieurs minutes pour voir apparaître sur la cathode, les premières traces de cuivre. Le courant de début atteint 2 ampères et tombe au bout de quelques minutes à 0,2-0,15 ampère. Le cuivre est pesé. Pour effectuer le dépôt de plomb, il est bon d'ajouter à nouveau quelque peu de chlorhydrate d'hydroxylamine. On chauffe vers 50^0 et électrolyse pour plomb, le potentiel auxiliaire étant de 420 millivolts. Chacun des dépôts est obtenu en 20 minutes.

On trouvera ci-dessous les résultats de mes essais :

Cu		Pb	
Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie
0,098 g.	0,0985 g.	0,106 g.	0,106 g.
0,0984	0,0985	0,210	0,2095
0,098	0,0985	0,3145	0,314
0,0985	0,0985	0,4035	0,405

La séparation cuivre-plomb se fait donc sans difficulté.

SÉPARATION ANTIMOINE-PLOMB

Cette séparation a été exécutée comme la précédente et il est inutile d'en reproduire les détails, le cuivre a été simple-

ment remplacé par l'antimoine. A noter que le dépôt de plomb effectué sur cathode recouverte d'antimoine est très adhérent.

Résultats.

Antimoine		Plomb	
Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie
0,0725 g.	0,072 g.	0,1015 g.	0,1025 g.
0,0735	0,072	0,1985	0,200
0,0740	0,072	0,2005	0,202
0,0750	0,072	0,297	0,300
0,0775	0,072	0,3945	0,4005

Dans ce cas, la séparation se fait mal, et il se dépose du plomb avec l'antimoine et d'autant plus que la concentration en plomb est plus forte. Même pour de faibles quantités de plomb : 0,200 g. la séparation est parfois défectueuse.

Les essais précédents nous ont montré que dans les conditions du dépôt de l'antimoine, le plomb ne se déposait pas, c'est donc le fait d'avoir en même temps en solution l'antimoine et le plomb qui provoque l'entraînement du plomb. Cet entraînement du plomb par l'antimoine est non seulement sous la dépendance de la concentration en plomb, mais aussi sous celle de l'antimoine. Ainsi, j'ai pu séparer correctement un mélange renfermant :

$$\text{Pb} = 0,238 \text{ g.}$$

$$\text{Sb} = 0,0114.$$

Au point de vue analytique, la conclusion à tirer est la suivante :

L'antimoine peut entraîner du plomb quand la concentration de celui-ci atteint 2 g. par litre d'électrolyte.

On peut donc, par un choix convenable de la prise d'essai ne pas dépasser cette teneur. Il est possible aussi soit d'augmenter le volume de l'électrolyte, soit d'effectuer un double dépôt.

DOUBLE DÉPÔT CUIVRE-ANTIMOINE

Dans le cas où le dépôt cuivre-antimoine a entraîné du plomb, il faut le redissoudre pour effectuer une nouvelle électrolyse. Ici une difficulté se présente. On ne peut employer pour la redissolution que l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique n'attaquant pas l'antimoine, ni le cuivre. Si la teneur en cuivre du dépôt est quelque peu importante, l'attaque se fait bien, mais si on a affaire à de l'antimoine pur ou presque pur, l'attaque devient extrêmement pénible. Dans ce cas, il faudra cuivrer la cathode au préalable ou ajouter à l'électrolyte une quantité connue de cuivre, sous forme d'une solution titrée de chlorure.

Devant cette difficulté, j'avais pensé pouvoir faire la première électrolyse avec dépôt du métal sur l'électrode tournante, puis après avoir remplacé le premier électrolyte par une solution contenant HCl et du chlorhydrate d'hydroxylamine, inverser les pôles et recevoir le métal sur l'électrode fixe. On aurait ainsi évité la redissolution parfois pénible dans l'acide nitrique et aussi l'introduction d'une nouvelle quantité de ce dernier. Prévoyant la mise sur pied d'une méthode permettant la séparation de tous les métaux susceptibles d'être électrolysés, parmi lesquels on compte le zinc, qui ne se dépose qu'en l'absence d'acide nitrique, je m'efforce de n'employer ce réactif qu'en cas d'absolue nécessité et en quantités aussi faibles que possible. Il sera en effet nécessaire de détruire l'acide nitrique avant d'effectuer le dépôt du zinc, en employant l'acide hypophosphoreux par exemple, et l'opération n'est pratique que si elle ne concerne que de faibles quantités d'acide nitrique.

Le résultat du double dépôt par inversion des pôles n'a pas été favorable. En premier lieu, l'antimoine se trouve au minimum d'oxydation, pour le second dépôt, et il prend très facilement un aspect noirâtre et manque d'adhérence. En

second lieu la dissolution du métal, par le courant électrique, amène une désagrégation appréciable de l'électrode, il passe du platine en solution, lequel vient surcharger l'antimoine. A chaque opération, l'électrode perd 1 à 2 mg: Il vaut donc mieux redissoudre le premier dépôt par voie chimique.

DÉPOT DU PLOMB

L'antimoine et le cuivre ayant été séparés par une double précipitation, les 2 électrolytes et les liquides de lavage représentent un volume qui n'est pas inférieur à 200 cm³. A une telle dilution, on ne réussit pas à déposer tout le plomb à un P. A. de 420 mv.

En effet, 0,402 g. Pb sont mis en solution avec 1 cm³ NO³H, $d = 1,33$ et 18 cm³ HCl conc. Le volume de la liqueur est amené à 200 cm³. J'ajoute 2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine et électrolyse avec un P. A. de 420 mv. à la température de 60°. Après 20 minutes il a été déposé 0,352 g. Pb. l'électrolyse poursuivie à nouveau à ce même P. A. n'amène pas de nouveau dépôt. En élevant le P. A. à 440 mv., je recueille 0,0505 Pb, ce qui donne au total 0,4025 g. (théorie 0,402 g.).

Dans ce milieu, il faut donc déposer le plomb à un P. A. minimum de 440 mv.

Ici une difficulté se présente : pour atteindre un tel P. A. il faut employer un courant assez intense, 3 à 5 ampères. Il s'ensuit une formation considérable de chlore et une destruction telle du chlorhydrate d'hydroxylamine que ce dernier vient parfois à faire défaut, on observe alors un dégagement de chlore, un abaissement du P. A. et une attaque de l'anode, le dosage est faussé. J'ai tourné cette difficulté en réglant la température dont l'importance est assez grande.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

I. 0,4045 g. de plomb sont dissous dans 1 cm³ NO³H, $d = 1,33$ et 20 cm³ HCl conc. Volume de la solution :

200 cm³, j'ajoute 2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Pendant toute l'électrolyse la température est maintenue à 65°-70°.

Le P. A. en fin d'expérience est de 435 millivolts et l'intensité du courant de 3 ampères.

Pb déposé : 0,4045 g.

II. Même essai : Pb 0,404 g.

Au début de l'électrolyse la température est portée à 60°, j'électrolyse avec un courant de 1,5 ampère. Le P. A. est de 360 millivolts. Au bout de 10 minutes, l'électrolyte est refroidi à la température ordinaire, le P. A. monte spontanément à 460 millivolts.

Pb déposé : 0,404 g.

Ainsi donc, le refroidissement de l'électrolyte favorise l'élévation du P. A. et permet une forte réduction du courant, favorable à la réussite du dosage.

MODE OPÉRATOIRE POUR LA SÉPARATION CUIVRE-ANTIMOINE, PLOMB

La solution chlorhydrique des 3 métaux (Sb au maximum d'oxydation) pouvant renfermer 1 cm³ NO³H, $d = 1,33$, doit présenter une acidité équivalant à peu près à 8 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, son volume est de 80 cm³. Ajouter 1 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine et chauffer à 60°-70°, température qui sera maintenue pendant toute la durée du dépôt de cuivre et d'antimoine. Pratiquer celui-ci en réglant le P. A. à 240 millivolts. Au début employer un courant de 1,5 à 2 ampères, qui peut correspondre à un P. A. plus faible que 240 mv., l'essentiel est d'éviter une trop forte densité de courant, qui pourrait amener un mauvais dépôt d'antimoine. Au bout de quelques minutes, le P. A. monte spontanément et il faut réduire le courant pour le maintenir dans les limites convenables. Après 10-15 minutes, le courant

tombe à une très faible valeur : 0,1 à 0,2 ampère. Attendre encore 5 minutes, puis peser le dépôt, après la manipulation d'usage : lavage, dessiccation. Conserver l'électrolyte qui renferme tout le plomb, sauf quelques milligrammes, déposés avec le cuivre et l'antimoine, quand la quantité de plomb présent atteint 0,200 g. Le dépôt de cuivre et d'antimoine, s'il doit être débarrassé de plomb est dissous dans 4 cm³ d'acide nitrique $d = 1,33$. Opérer dans un petit gobelet chauffé au bain-marie. Laver la cathode avec de l'eau. Ajouter 8 cm³ HCl concentré, un peu de chlorate de potasse pour peroxyder l'antimoine, compléter le volume à 80 cm³, ajouter 1 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine et électrolyser à nouveau, en observant les prescriptions précédentes. Peser Sb + Cu. Joindre la liqueur à la première de façon à réunir les deux liquides contenant le plomb.

SÉPARATION Cu-Sb

Dissoudre le dépôt de cuivre et d'antimoine dans un mélange de 5 cm³ NO³H, d , 1, 33, et 5 cm³ HF concentré. Opérer dans un petit gobelet de verre, à froid. La dissolution est instantanée. Compléter le volume à 100 cm³. Ajouter d'une solution saturée de bichromate de potasse jusqu'à ce que la liqueur vire du vert franc, au vert jaunâtre, un excès de bichromate ne gêne en rien. Electrolyser à froid, avec un courant de 1 ampère durant 20 minutes. Peser Cu.

PLOMB

Les liqueurs contenant le plomb présentent un volume assez voisin de 180-200 cm³. Ajouter 5 cm³ HCl concentré, 1 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine et chauffer à 60°. Electrolyser avec un courant de 2 ampères, sans se préoccuper de la valeur du P. A.. Après 5 minutes d'électrolyse, alors que la quantité de plomb déposée est telle, qu'il n'y a plus danger de voir se produire une cristallisation de chlorure de

plomb, par abaissement de la température, refroidir l'électrolyte en remplissant d'eau froide une capsule dans laquelle on a placé dès le début le gobelet d'électrolyse. La température tombe vers 25°. Electrolyser durant 30 minutes au total. Si dans les dernières minutes de l'opération, le P. A. n'atteint pas 440 millivolts, ajouter une petite quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine et même au besoin 20 à 30 cm³ d'eau froide. Il faut noter que dans la plupart des cas, le P. A. monte à sa valeur convenable sans intervention de l'opérateur. Cette valeur est un critère du dépôt complet du plomb. Le tableau suivant réunit les résultats d'un certain nombre de séparations des 3 métaux. On observera que pour les quantités de plomb ne dépassant pas sensiblement 0,200 g., une seule électrolyse pour Cu-Sb est suffisante. Avec 0,2075 g. Pb, les résultats ont été corrects dès le premier dépôt, néanmoins, par prudence, je conseille de pratiquer la double électrolyse dès que la quantité de plomb présent atteint 0,200 g. Si on ne pratique qu'un seul dépôt de cuivre et d'antimoine, on pourra réduire le volume de l'électrolyte pour le dépôt de plomb, à 100-125 cm³, l'acidité étant tenue un peu au-dessus de 10 o/o HCl concentré, une acidité plus forte ne gêne d'ailleurs pas.

Résultats.

Théorie				Trouvé			
Pb	Sb	Cu	Sb + Cu	Sb+Cu 1 ^{re} électrolyse	Sb+Cu 2 ^e	Cu	Pb
g.	g.	g.	g.	g.	g.	g.	g.
0,396	0,072	0,049	0,121	0,124	0,121		0,3965
0,398	0,072	0,049	0,121	0,126	0,121		0,397
0,3935	0,108	0,049	0,157	0,1615	0,158		0,3915
0,307	0,144	0,049	0,193	0,1945	0,1925		0,3075
0,2075	0,108	0,049	0,157	0,1575			0,2067
0,1075	0,216	0,0492	0,2652	0,2665		0,0495	0,1055
0,100	0,216	0,0492	0,2652	0,2655		0,049	0,1005
0,053	0,144	0,049	0,193	0,193		0,049	0,0527

CHAPITRE VI

L'étain et sa séparation du cuivre, de l'antimoine et du plomb.

En milieu chlorhydrique, l'étain présente au point de vue du potentiel de dépôt, sensiblement les mêmes propriétés que le plomb et ne saurait en être séparé. Il n'en est plus de même en présence d'acide fluorhydrique, celui-ci forme avec l'étain, au maximum d'oxydation, une combinaison complexe ayant suivant Howell Furman (*J. Amer. Chem. Soc.*, t. XL, p. 906, 1918) la formule H^nSnF^{4+n} . Ce fluorure complexe n'est pas précipité par l'hydrogène sulfuré et ne laisse pas déposer d'étain par électrolyse. L'addition d'acide borique à la liqueur fluorhydrique, détruit le complexe et restitue à l'étain ses caractères ioniques. Cette propriété a déjà été largement utilisée pour la séparation de l'étain et de certains autres métaux. Le Roy W. Mc Cay a séparé ainsi l'étain de l'antimoine au moyen de l'hydrogène sulfuré (*J. Amer. Chem. Soc.*, t. XXXI, p. 373, 1909). Le même auteur (*J. Amer. Chem. Soc.*, t. XXXVI, p. 2375, 1914) a séparé par voie électrolytique et avec le concours de l'acide fluorhydrique le cuivre et le plomb de l'antimoine et de l'étain. En aucun cas, après le dépôt de cuivre ou de plomb, il n'a déposé l'antimoine, et il a dosé l'étain électrolytiquement seulement dans le cas de la séparation cuivre-étain. En présence d'étain, le plomb est séparé sous forme de PbO^2 , en liqueur très nitrique. Il est probable que l'auteur a rencontré quelque difficulté à déposer l'étain au sein d'un tel milieu, aussi pour son dosage a-t-il évaporé la liqueur séparée du plomb avec de l'acide sulfurique. Le résidu est traité par un grand excès d'eau. On filtre, calcine et pèse SnO^2 .

Ce travail ne réalise aucunement une séparation électrolytique : Cu, Sb, Pb, Sn, mais il peut être considéré comme une amorce de séparation, ce qui m'a engagé tout d'abord à me diriger dans la même voie en essayant de compléter la méthode. Je dirai tout de suite que je n'ai pas réussi, néanmoins mes résultats pour incomplets qu'ils sont, pourront peut-être présenter quelque utilité, j'en donnerai donc connaissance. J'ajouterai pour en terminer, avec le côté bibliographique que les circonstances du dosage de l'étain, par voie électrolytique, au sein de solutions fluoboriques n'ont pas été jusqu'ici établies sans conteste. En 1921, nous avons publié, M. Kling et moi (*C. R.*, t. CLXXIII, p. 1081) une méthode d'analyse des métaux blancs, dans laquelle l'étain est dosé par électrolyse de sa solution fluoborique séparée du cuivre, du plomb et de l'antimoine, précipités préalablement par l'hydrogène sulfuré. Récemment Howell Furman (*Ind. Eng. Chem.*, t. XV, p. 1071, 1923) expérimentant notre procédé n'a pu en suivant nos indications déposer tout l'étain, dont il laisse en solution des quantités variant de 1 à 3 mg. Pour obtenir un dépôt complet, il a dû prolonger considérablement la durée de l'électrolyse. En vérité, nos résultats de 1921, étaient bien corrects et ont été vérifiés maintes fois par nous, mais, je dois avouer que les indications fournies étaient incomplètes, dans l'ignorance où nous étions à cette époque de certaines circonstances fondamentales du dépôt de l'étain, que je n'ai reconnues que plus tard.

PREMIÈRE PARTIE

Essai de séparation de Cu, Sb, Pb, Sn, d'après le travail de Le Roy W. Mac Cay.

CUIVRE-ÉTAİN

L'alliage est attaqué par 25 cm³ d'acide nitrique au 1/4 (Acide $d = 1,33 + 3$ vol. ag) auxquels on ajoute 5 cm³ d'acide fluorhy-

drique concentré. Diluer à 110 cm³ et électrolyser à froid avec un courant de 2 amp. pendant 20 minutes. Peser Cu.

Cu trouvé	Théorie
0,226 g.	0,225 g.

La solution séparée du cuivre est additionnée de 10 g. d'oxalate d'ammoniaque, 10 g. d'acide borique, 10 cm³ HCl concentré et 3 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Electrolyse avec emploi d'une cathode cuivrée :

Volume : 150 cm³ I = 3 amp. Temps = 20 minutes.

Trouvé Sn	Théorie
0,2245 g.	0,2245 g.

Généralement on détermine l'étain en liqueur oxalique. J'ai remarqué qu'en employant des courants assez intenses, on observe souvent un dégagement de chlore. Pour éviter cet inconvénient, je prends la précaution d'ajouter au liquide quelque peu de chlorhydrate d'hydroxylamine qui évite complètement ce dégagement.

La séparation cuivre-étain et le dosage de chacun des deux métaux paraissent se faire sans difficulté.

PLOMB-ÉTAİN

Le mode opératoire est calqué sur le précédent, sauf en ce qui concerne la quantité d'acide nitrique à utiliser. Il est nécessaire d'en employer davantage sous peine de déposer une partie du plomb en cathode.

Essais.

Employé :

Pb = 0,1565 g.
Sn = 0,223

dissolution dans 15 cm³ NO³H, $d = 1,33$ et 5 cm³ HF concentré. Volume 110 cm³.

Il y a eu quelque peu de plomb déposé en cathode.

Trouvé $PbO^2 = 0,1745$ g.	$Pb = 0,1488$ g.
Pb	$= 0,006$
Total	<u>$0,1548$</u>

Dépôt d'étain : A la solution séparée du plomb, j'ajoute 10 g. d'acide borique et 10 g. d'oxalate d'ammonium et j'électrolyse pour étain.

Sn pesé : 0,0895 g.

Une grande partie de l'étain s'est séparée sous forme d'acide stannique.

Ainsi la séparation a été défectueuse, le plomb s'est séparé en 2 parties, et le total n'est pas tout à fait correct, quant à l'étain son dosage a échoué complètement.

DÉPOT DE L'ÉTAIN A PARTIR D'UNE SOLUTION NITRO-FLUORHYDRIQUE

Les essais ont été conduits de la façon suivante :

L'étain est attaqué en capsule de platine par un mélange de 20 cm³ d'acide nitrique $d = 1,33$ et de 5 cm³ d'acide fluorhydrique concentré. Après attaque, le liquide est versé dans un gobelet et additionné de 10 g. d'acide borique et 10 g. d'oxalate d'ammonium.

Volume total : 300 cm³.

L'électrolyse est faite au voisinage de l'ébullition avec un courant de 3 ampères. P. A. = 820 millivolts, qui descend peu à peu jusque 560 millivolts. Aucun dépôt d'étain n'a été observé après 30 minutes.

Un autre essai a été conduit de la même façon, mais en employant 20 g. d'acide borique, au lieu de 10.

Sn employé : 0,247 g.

Sn déposé après 30 minutes : 0,081 g.

J'ai diminué les quantités d'acide nitrique :

10 cm ³ NO ³ H saturés par NaOH,	10 cm ³ HCl	Sn théorie	Sn pesé
		0,245 g.	0,2425 g.
6 cm ³ » »	10 cm ³ HCl	0,244 —	0,2435

Une trop grande concentration en acide nitrique est donc gênante. Elle s'accompagne toujours d'un P. A. relativement bas, vraisemblablement à cause du phénomène de réduction des nitrates et tout l'étain n'est pas déposé.

J'ai alors étendu la liqueur contenant 20 cm³ d'acide nitrique (cette quantité convient au dépôt préalable du plomb en anode).

Une expérience identique à la première décrite dans ce paragraphe a été préparée, mais en étendant le liquide à 800 cm³ au lieu de 300 cm³. La durée d'électrolyse a été portée à une heure, à cause de la grande dilution du bain.

Sn théorie	Sn trouvé
0,246 g.	0,246 g.
0,254	0,252
0,1465	0,1465
0,313	0,3065
0,301	0,299

Certains de ces nombres montrent que le dépôt complet d'étain est un peu pénible, j'ai amélioré les résultats en réduisant le volume de liquide et le limitant à 450 cm³.

Sn théorie	Sn trouvé
0,3065 g.	0,3075 g.
0,334	0,334

ESSAI DE SÉPARATION : Cu, Sb, Pb, Sn.

Cas du mélange : Cu, Pb, Sn.

Le métal est attaqué par 5 cm³ HF et 5 cm³ NO³H ($d = 1,33$) étendu au 1/4. La solution est à peu près immédiate, sans effervescence. Ajouter ensuite 15 cm³ NO³H $d = 1,33$. En employant dès le début tout l'acide nitrique, on observe une réaction très vive susceptible d'entraîner des pertes. Amener avec de l'eau au volume de 100 cm³, électrolyser pour plomb,

en utilisant un courant de 2 ampères. Durée 25 minutes, peser Cu et PbO^2 .

Le liquide séparé de Cu et Pb est versé dans un gobelet de 500 cm^3 . Ajouter 10 g. d'acide borique, 20 cm^3 de soude à 36° B., 10 g. d'oxalate d'ammonium et 3 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Etendre à 450 cm^3 avec de l'eau. Chauffer vers 70°-80° et électrolyser pour étain avec un courant de 4 ampères. P. A. = 820 millivolts. Durée : 1 heure. Il est bon, au bout d'une demi-heure d'électrolyse d'ajouter 4 à 5 g. d'oxalate d'ammoniaque, et même un peu de chlorhydrate d'hydroxylamine si l'on perçoit une odeur de chlore.

On pèse Sn.

Résultats.

	Pb	Cu	Sn
Trouvé	0,1578 g.	0,1098 g.	0,340 g.
Théorie	0,158	0,1105	0,342
Trouvé	0,164	0,073	0,3635
Théorie	0,163	0,073	0,362
Trouvé	0,153	0,088	0,314
Théorie	0,1515	0,089	0,313

Ces résultats assez encourageants, auraient pu être pris comme base pour une séparation des 4 métaux, malheureusement la présence d'antimoine amène une perturbation dont je n'ai pu éviter les effets, car il est impossible de récupérer cet élément, qui, après addition d'acide borique ne se dépose pas, non seulement à son P. A. habituel, mais même avec l'étain.

Il reste seulement acquis que la méthode permet la séparation Pb, Cu, Sn. Au point de vue pratique, ce résultat n'est pas très intéressant. Nous avons publié antérieurement, M. Kling et moi (*Chimie et Industrie*, vol. IV, p. 466, 1920) une séparation de ces 3 métaux, basée sur le fait qu'en attaquant l'étain par l'acide nitrique en présence de nitrate d'aluminium, évaporant à sec, et reprenant par l'eau nitrique, on obtient une solution contenant tout l'étain et bien

entendu éventuellement le cuivre et le plomb pouvant se trouver dans l'échantillon. L'électrolyse fournit d'abord le plomb et le cuivre, puis dans une seconde opération, l'étain. Cette méthode est certainement préférable à celle que je viens de décrire plus haut.

DEUXIÈME PARTIE

Séparation Cu, Sb, Pb, Sn.

L'idée d'effectuer une séparation en milieu nitrofluorhydrique avec dépôt du plomb en anode est abandonnée devant les résultats obtenus plus haut, et je m'efforce de compléter la séparation en liqueur chlorhydrique, le plomb étant déposé en cathode. J'ai obtenu de bons résultats pour Cu, Sb, Pb ; en présence d'étain, on peut espérer qu'aucune perturbation ne sera apportée au dosage du cuivre et de l'antimoine, tout revient à séparer le plomb de l'étain.

Le problème à résoudre est le suivant :

Etant donné l'électrolyte préparé comme il a été dit après séparation du cuivre et de l'antimoine, en vue du dosage du plomb, est-il possible, par une addition convenable d'acide fluorhydrique d'éviter le dépôt de l'étain sans entraver celui du plomb ? Ce métal étant déposé, est-il possible, de doser l'étain contenu dans le liquide résiduel ?

Un premier point à fixer est celui de la quantité d'acide fluorhydrique nécessaire pour empêcher le dépôt d'étain au cours de l'électrolyse pour plomb. J'ai opéré au sein du milieu résultant de la séparation préalable du cuivre et de l'antimoine. On a donc une solution renfermant approximativement :

HCl concentré : 20 cm³

NO³H $d = 1,33$: 5 cm³

Chlorhydrate d'hydroxylamine : 2 g.

Volume : 180-200 cm³

J'ai ajouté à cette liqueur 0,300 g. d'étain (SnCl_4), puis des quantités croissantes d'acide fluorhydrique pur du commerce. Pour ne pas obtenir trace de dépôt d'étain, sur cathode de platine, il faut employer 3 cm^3 d'acide fluorhydrique. Dans ces conditions, un courant de 3 ampères, amène le P. A. à 400 millivolts et il n'est guère possible de faire monter celui-ci à une valeur plus élevée, même en augmentant sensiblement le courant. Après 20 minutes, aucun dépôt d'étain ne s'est produit.

Cette expérience fixe la composition du milieu pouvant convenir à la séparation du plomb et de l'étain, à la condition qu'il permette le dépôt du plomb et ultérieurement celui de l'étain.

DÉPÔT DU PLOMB

L'électrolyse a été exécutée au sein du milieu indiqué ci-dessus. Le tableau suivant rend compte des résultats obtenus.

Plomb théorie	Plomb trouvé	I	Durée
0,3025 g.	0,3025 g.	2,5 A.	30 min.
0,404	0,404	2,5	30
0,2205	0,2205	2,5	30

Dans ces essais le P. A. ne s'est pas élevé au-dessus de 400 millivolts.

DÉPÔT D'ÉTAIN

Pour séparer l'étain, on sait qu'il faut opérer en milieu borique oxalique.

Il a été reconnu que l'acidité de la liqueur électrolysée déjà pour Sb, Cu, Pb, était trop forte pour obtenir le dépôt de l'étain.

Il est convenable d'ajouter au liquide 10 g. d'acide borique, 10 g. d'oxalate d'ammonium et 10 cm^3 d'ammoniaque à 22° B.

Dans ces conditions, la température étant un peu au-dessous de celle de l'ébullition et le courant étant de 3 amp., le P. A. est de 650 millivolts.

L'étain est déposé entièrement comme en fait foi le tableau suivant :

Sn théorie	Sn trouvé
0,3275 g.	0,3265 g.
0,319	0,3195
0,3425	0,3425
0,4025	0,4025
0,3195	0,3185

Ce dosage comporte une cause d'erreur qu'il est facile d'éviter. Dans le milieu acide provenant de la séparation du plomb, l'étain ne peut être déposé, le P. A. restant trop bas, au-dessous de 480 millivolts. Pour amener le P. A. à sa valeur convenable il convient de saturer par l'ammoniaque une partie de l'acide, 10 cm³ d'alcali sont généralement suffisants, mais, si, après cette addition le P. A. reste bas, il convient d'ajouter goutte à goutte de nouvelles quantités d'ammoniaque, jusqu'au moment où le P. A. se fixe vers 650 millivolts, puis tombe quelque peu au cours de l'électrolyse. Si on ajoute trop d'ammoniaque, le liquide riche en sels, détermine une précipitation d'étain, sous forme d'acide stannique et les résultats sont nettement déficitaires. On sera averti de cette précipitation en examinant la liqueur après électrolyse, elle doit rester parfaitement claire. S'il en était autrement, on pourrait récupérer l'étain précipité, en ajoutant quelque peu d'acide chlorhydrique, chauffant jusqu'à éclaircissement parfait et électrolysant à nouveau. Au cours du dépôt de l'étain, si le courant est suffisamment intense, le P. A. peut monter bien au-dessus de 650 millivolts et atteindre facilement 800 millivolts. On observe alors un très fort dégagement d'hydrogène et une surcharge consécutive qui peut atteindre plusieurs mgr. On devra donc limiter le P. A. à 650 millivolts, en agissant sur le courant d'électrolyse.

Ainsi donc, il est possible de doser séparément le plomb et l'étain dans le milieu choisi, il reste à effectuer la séparation de ces 2 métaux.

SÉPARATION PLOMB-ÉTAIN

Le liquide renfermant plomb-étain présente la composition suivante :

HCl concentré	20 cm ³
NO ³ H, $d = 1,33$	5 cm ³
HF concentré	3 cm ³
Volume	200 cm ³

2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine.

L'électrolyse pour plomb est effectuée comme il a été dit plus haut. La liqueur séparée du plomb, est additionnée de 10 gr. d'acide borique et de 10 g. d'oxalate d'ammoniaque.

Pour diminuer la concentration des ions H, on peut saturer une partie de l'acidité par l'ammoniaque, mais on peut aussi étendre le liquide à 300-350 cm³. On chauffe vers 70°-80° pour dissoudre l'acide borique et on électrolyse pour Sn, sans chauffer pendant l'opération. L'électrolyse dure 20 minutes, le potentiel auxiliaire variant de 650 à 600 mv.

Résultats.

Plomb		Etain	
Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
0,206 g.	0,2058 g.	0,1095 g.	0,1098 g.
0,213	0,2125	0,1265	0,1275
0,2015	0,201	0,203	0,204
0,2015	0,201	0,1995	0,2015
0,2035	0,2055	0,304	0,3045
	0,2035		
0,2055	0,215	0,331	0,331
	0,206		

Remarques :

I. — Quand on dépose le plomb en milieu *chlorhydrique*, nous avons vu qu'une acidité de 10 o/o fournissait un dépôt de plomb présentant une surcharge. Dans ce cas, le métal a une apparence blanchâtre et renferme très probablement de l'hydrate. En opérant avec une acidité plus forte : 20 o/o d'acide chlorhydrique, les résultats sont beaucoup améliorés, mais ils sont généralement un peu faibles, quoique satisfaisants. Pour obtenir un dépôt complet de plomb, il est nécessaire de faire monter le potentiel auxiliaire aux alentours de 440 millivolts. Le dépôt est gris de fer, assez adhérent pour être pesé en toute sécurité.

Quand on opère en milieu fluorhydrique, le plomb est beaucoup plus compact qu'en liqueur purement chlorhydrique, il est plus blanc. Le dépôt complet a lieu pour un potentiel auxiliaire de 400 millivolts, nettement inférieur à celui qu'il faut choisir en milieu chlorhydrique.

II. — Dans le tableau ci-dessus, les 2 derniers résultats des dosages de plomb figurent pour 2 valeurs. Ces expériences correspondent aux plus fortes concentrations en étain. Le dépôt de plomb a présenté dans les 2 cas une surcharge appréciable. Le métal a été dissous et électrolysé à nouveau. Les derniers nombres correspondent au second dépôt : ils sont corrects. Quant aux deux liquides provenant des deux électrolyses successives ils ont été traités pour étain. Il y a donc eu dépôt d'un peu d'étain avec le plomb.

Nous avons vu qu'une solution fluorhydrique d'étain soumise à l'électrolyse ne fournit pas de dépôt d'étain quand on opère sur cathode de platine. Avec une cathode cuivrée, il en est de même ; le potentiel auxiliaire se tient à une basse valeur, 400 millivolts au plus, même avec un courant intense. Quand on électrolyse la même solution avec une cathode plombée, les choses ne vont pas de même.

En prenant 0,3 g. d'étain (SnCl_4) introduit dans le milieu

habituel, et opérant avec une cathode plombée ($\text{Pb} = 0,035 \text{ g.}$) et un courant de 1 ampère, le P. A. monte à 460 millivolts, à froid. Après 30 minutes d'électrolyse, la cathode a vu son poids croître de 0,002 g. Avec 0,4 g. d'étain et un courant de 3 ampères, on recueille en 20 minutes, 0,0045 g. d'étain sur cathode plombée, le P. A. atteignant 480 millivolts.

En somme, avec une cathode plombée, le P. A. monte à une valeur telle, que pour certaines concentrations, le complexe fluostannique subit une légère atteinte. Peut-être est-il réduit pour une faible partie, ce qui amène sa destruction, puisque seuls les sels stanniques fournissent un complexe. Quoi qu'il en soit, du point de vue analytique, on doit retenir, qu'il faut éviter d'atteindre une certaine concentration de l'étain : 0.300 g. d'étain pour 200 cm^3 d'électrolyte, correspond au maximum de celle-ci.

L'étude précédente a suffisamment fixé les conditions de la séparation et du dépôt des 4 métaux : Cu, Sb, Pb, Sn, pour qu'il soit possible d'élaborer un mode opératoire. J'ai pensé qu'il était utile d'essayer de mettre sur pied une méthode présentant à la fois une exactitude et une rapidité d'exécution, compatibles avec les besoins de la pratique analytique. Dans cette idée, il est nécessaire d'éviter la double électrolyse des métaux, il faut faire les séparations d'emblée, ce qui m'a conduit à opérer sur un poids total des 4 métaux de l'ordre de 0,250 g.

Le mode opératoire arrêté est le suivant :

La solution des 4 métaux, renferme 10 cm^3 d'acide chlorhydrique, $d = 1,19$, et 1 cm^3 NO^3H $d = 1.33$, le volume étant de 100 cm^3 . Ajouter 1 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Chauffer à 60°. Electrolyser pour cuivre et antimoine avec un potentiel auxiliaire de 240 millivolts. Maintenir la température à 60° pendant toute l'opération qui dure 20 minutes. Peser le dépôt cuivre-antimoine. Redissoudre dans un mélange de 5 cm^3 d'acide nitrique $d = 1.33$ et 5 cm^3 d'acide fluorhydrique, étendre à 100 cm^3 . Ajouter d'une solution

saturée de bichromate de potassium, jusqu'à virage jaune. Electrolyser pendant 20 minutes avec un courant de 1 ampère, à la température ordinaire, sans tenir compte du P. A. Peser le cuivre. L'antimoine est obtenu par différence.

La liqueur séparée du cuivre et de l'antimoine présente un volume de 125 cm³, ajouter 3 cm³ d'acide fluorhydrique, 1 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Electrolyser pour plomb avec un potentiel auxiliaire de 400 millivolts. Au début la température est d'environ 60°, après 10 minutes, refroidir à la température ordinaire et électrolyser encore pendant 15 minutes. Peser le plomb.

La liqueur séparée du plomb a un volume de 200 cm³. Ajouter 10 g. d'acide borique, 10 g. d'oxalate d'ammoniaque. Chauffer pour amener à solution et électrolyser pour étain avec un P. A. de 640 millivolts. Durée : 20 minutes. Peser l'étain.

Ce mode opératoire a été appliqué à un certain nombre de séparations. J'ai choisi des proportions variées des 4 métaux correspondant aux différents types d'alliages que l'on rencontre en pratique ; caractères d'imprimerie, plaques d'accumulateurs, antifrictions. On trouvera dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus :

N°	Types d'alliages	Antimoine		Cuivre		Plomb		Étain	
		Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
1	Caractère d'imprimerie	0,0720	0,0724	»	»	0,1408	0,1407	0,043	0,042
2	Caractère d'imprimerie	0,072	0,0735	»	»	0,1568	0,1554	0,0265	0,0265
3	Plaques d'accumulateurs.	0,0144	0,0144	»	»	0,238	0,2374	»	»
4	Anti-friction.	0,036	0,0365	0,016	0,016	»	»	0,203	0,2015
5	Anti-friction.	0,0144	0,0146	0,0128	0,0125	0,150	0,1498	0,0826	0,082
6	Anti-friction.	0,036	0,0365	»	»	0,2655	0,2653	0,0175	0,0175
7	Anti-friction.	0,0648	0,065	0,026	0,026	0,1647	0,1642	»	»
8	Anti-friction.	0,036	0,036	0,0125	0,0125	0,191	0,1905	0,028	0,0275
9	Anti-friction.	0,036	0,036	0,012	0,0115	0,1029	0,1035	0,1038	0,1020
10	Anti friction.	0,036	0,0335	0,0065	0,0065	0,079	0,1135	0,1335	0,098

En examinant le tableau ci-dessus, on remarque que l'ensemble des résultats est très bon. Seule l'analyse n° 10 fait exception et la séparation du plomb et de l'étain est tout à fait défectueuse, une quantité importante d'étain s'est déposée avec le plomb. On peut faire la même remarque au sujet de l'analyse n° 9, pour laquelle le dosage d'étain est déficitaire bien qu'à un degré beaucoup moindre et dans des limites acceptables à la rigueur.

J'ai cru tout d'abord à une erreur expérimentale et j'ai renouvelé les déterminations, les premiers résultats ont été confirmés, on peut donc admettre qu'ils sont indépendants de toute erreur opératoire. Si nous nous reportons aux expériences décrites pour la séparation plomb-étain, en milieu fluorhydrique, nous voyons que le dépôt concomitant de plomb et d'étain ne commence à être sensible que pour une concentration en étain de 1,50 g. par litre (0,300 g. Sn dans 200 cm³) et pour cette concentration la quantité d'étain déposée avec le plomb est très faible. Dans le cas présent, nous avons 0,133 g. Sn dans 125 cm³ de solution, soit 1,06 g. Sn par litre ; il est donc légitime de ne pas craindre d'entraînement. Comme en réalité, on en observe un fort important, il y a sans nul doute un facteur négligé jusqu'ici dont l'action peut être importante et dont il faut rechercher la nature.

Dans ce but, j'ai fait quelques expériences.

1° J'électrolyse suivant la technique décrite le mélange suivant :

Pb.	0,0775 g.	Sn.	0,132 g.
Trouvé : Pb.	0,0765	Sn.	0,133

Séparation correcte.

2° Nouvelle expérience avec

Pb	0,0765 g.
Sn	0,1335

J'ai opéré comme s'il y avait présence de cuivre et d'antimoine, c'est-à-dire qu'avant le dépôt du plomb, j'ai électrolysé la solution, le P. A. étant limité à 240 millivolts, le cou-

rant correspondant est de 0,5 ampère. L'opération a été poursuivie 20 minutes. Bien entendu, aucun dépôt n'a été obtenu dans ces conditions. Cette première électrolyse achevée, j'ai déposé le plomb, comme à l'ordinaire.

Trouvé : Pb 0,0768 g.

Bonne séparation.

Un autre essai identique a donné :

Pb employé. 0,079 g.
Pb trouvé 0,0795.

3° Introduction d'antimoine.

J'ai pris :

Sb. 0,036 g.
Pb. 0,0763
Sn. 0,135.

J'ai trouvé :

Sb. 0,036 g.
Pb. 0,0765.

Ici encore la séparation a lieu.

4° Introduction de cuivre :

J'ai pris :

Cu. 0,0095 g.
Pb. 0,080
Sn. 0,134

J'ai obtenu :

Pb. 0,0825

Le plomb est surchargé d'une quantité appréciable.

5° Introduction de cuivre et d'antimoine.

J'ai pris :

Cu. 0,0080
Sb. 0,036
Pb. 0,078
Sn. 0,133

J'ai obtenu :

Pb. 0,0995

L'entraînement d'étain par le plomb a été cette fois-ci très important.

En possession de ces résultats, j'ai pensé tout d'abord qu'en présence d'un dépôt mixte de cuivre et d'antimoine, on observait une réduction du chlorure stannique en chlorure stanneux, au cours même de la précipitation commune du cuivre et de l'antimoine. Le dépôt de plomb se fait ensuite après addition d'acide fluorhydrique, lequel a pour effet d'empêcher la précipitation de l'étain, engagé dans un complexe fluoré. Ce complexe ne se produit qu'avec les sels stanniques, si donc, nous avons formé du chlorure stanneux, celui-ci sera électrolysé et l'étain correspondant viendra surcharger le plomb.

Avant de vérifier cette hypothèse, j'ai voulu voir si la dilution du liquide électrolysé pour plomb, n'améliorerait pas les résultats. A cet effet, la liqueur séparée de l'antimoine et du cuivre a été portée au volume de 300 cm³, au lieu de 180-200 cm³, j'ai ajouté 7 cm³ HF et 20 cm³ HCl concentré, puis j'ai déposé le plomb comme à l'ordinaire et ensuite l'étain en employant pour ce dernier dépôt, 20 g. d'acide borique et 20 g. d'oxalate d'ammoniaque. Les résultats sont les suivants :

	Théorie	Trouvé
Cu. . . .	0,008 g.	»
Sb. . . .	0,036	»
Pb. . . .	0,077	0,107 g.
Sn. . . .	0,1365	»

Ainsi, comme je m'y attendais, la dilution n'a amélioré en rien la séparation, bien que dans les conditions de concentration ci-dessus indiquées, il n'y ait aucun risque d'entraînement d'étain par le plomb, consécutif à une légère destruction du complexe fluoré.

Il semble donc, d'après les résultats obtenus, que le dépôt simultané de plomb et d'étain se produit à partir d'une certaine concentration en étain. Cette constatation ne présume

d'ailleurs en rien des circonstances de la réduction du chlorure stannique et on verra un peu plus loin, pourquoi l'erreur observée sur le dosage du plomb est en relation avec la teneur en étain.

Si la surcharge du plomb est bien due à la précipitation d'étain amené au minimum d'oxydation, il suffit, pour supprimer la perturbation d'oxyder la liqueur de laquelle le cuivre et l'antimoine ont été séparés. Il en est bien ainsi. En ajoutant à ce liquide, 10 cm³ d'eau oxygénée et chauffant quelque peu, la séparation plomb-étain est correcte. Ainsi le mélange :

Cu.	0,009 g.
Sb.	0,048
Pb.	0,0805
Sn.	0,132

dont l'analyse avait été défectueuse, fournit pour la séparation Pb-Sn, après oxydation par H²O², dans les conditions indiquées :

Pb.	0,079 g.
Sn.	0,132.

Résultats corrects.

Avant d'arrêter un mode opératoire définitif pour la séparation des 4 métaux, j'ai cru indispensable de faire une étude de la réduction du chlorure stannique par le courant électrique dans les conditions convenant aux séparations envisagées.

RÉDUCTION DU CHLORURE STANNIQUE PAR LE COURANT

On sait que les réactions de réduction et d'oxydation électrolytiques sont souvent influencées par des catalyseurs : électrodes de composition particulière ou substances en solution. On trouvera certains exemples de tels phénomènes dans l'ouvrage de Dony-Hénault, Gall et Guye : *Principes et applications de l'électrochimie*, page 165. La réduction

des nitrates, notamment est grandement facilitée, quand on opère avec une cathode de cuivre. Mettant à profit cette propriété, j'ai pu, avec la collaboration de Mme A. Lassieur (*C. R.*, t. CLXXIII, p. 772, 1921) instituer une méthode d'analyse rapide du laiton. Il est donc à *a priori* tout à fait admissible qu'une action analogue se produise dans la réduction des sels stanniques.

Pour l'étude de cette question que je limite strictement aux conditions des dosages électrolytiques que j'ai effectués, il faut pouvoir doser l'étain stanneux, en présence d'étain stannique. Le milieu est réducteur, par suite de la présence de chlorhydrate d'hydroxylamine et les méthodes de dosage des sels stanneux, basées sur le pouvoir réducteur de ceux-ci, ne sauraient être employées, il en est de même pour la méthode à l'iode, car ce métalloïde réagit avec l'hydroxylamine.

J'ai pensé mettre à profit le fait que l'acide fluorhydrique se combinant aux composés stanniques fournit un complexe, dans lequel l'ion Sn ne peut être décelé par ses réactifs habituels, alors que dans les mêmes conditions les sels stanneux conservent leur caractère ionique.

SÉPARATION PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ

Le sulfure stanneux ne précipite quantitativement qu'au sein de solutions peu acides. Le milieu d'électrolyse est d'une acidité chlorhydrique assez forte, si on lui ajoute de l'acide fluorhydrique pour éviter la précipitation de l'étain, sous forme stannique, il est trop acide et il faudrait le diluer d'une façon excessive pour obtenir la précipitation complète du sulfure stanneux. J'ai diminué l'acidité par saturation partielle avec la soude et aussi par addition d'acétate de soude. Quoi qu'on fasse, la séparation est incertaine, avec trop d'acide, tout l'étain stanneux ne précipite pas, avec une quantité moindre, on observe une précipitation de sulfure

stannique. J'ai renoncé à l'étude du procédé et j'ai préféré utiliser le cupferron pour la séparation.

SÉPARATION PAR LE CUPFERRON

On sait que le cupferron précipite intégralement l'étain existant sous la forme stannique. Si à une solution de chlorure stannique, on ajoute quelque peu d'acide fluorhydrique, puis du cupferron en solution aqueuse, on n'observe aucun précipité de combinaison stannique, mais seulement la production de flocons blancs de cupferron, insoluble en liqueur acide. Le chlorure stanneux manipulé à l'abri de l'oxygène fournit, avec le cupferron un précipité analogue en tous points à celui obtenu avec le sel stannique. Ce précipité peut être lavé à l'eau froide et transformé par calcination en SnO^2 . La précipitation n'est jamais quantitative. Par exemple, je suis parti de 0,1675 g. d'étain qui après précipitation et calcination ont donné 0,2085 g. SnO^2 correspondant à 0,1643 Sn.

En liqueur fluorhydrique, les résultats sont du même ordre :

Pris Sn. . . . 0,161 g. . . . Trouvé Sn 0,1564 g.

J'ai effectué quelques essais de séparation de l'étain stanneux et de l'étain stannique en milieu fluorhydrique. Des quantités pesées d'étain ont été dissoutes dans l'acide chlorhydrique concentré (5 cm³) au sein du gaz carbonique. L'opération achevée, le chlorure stannique est ajouté sous forme de liqueur titrée et la solution ayant un volume de 100 cm³, est précipitée par le cupferron, après avoir été additionnée de 3 cm³ d'acide fluorhydrique concentré.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Sn (théorie)		Sn trouvé stanneux
stanneux	stannique	
0,0195 g.	0,167 g.	0,0169 g.
0,0515	0,167	0,048
0,1055	0,0835	0,1024

La précipitation du chlorure stanneux est toujours incomplète et les résultats sont médiocres. J'ai pensé qu'au cours des manipulations, on pouvait craindre une oxydation d'une petite quantité du sel stanneux, lequel aurait échappé au dosage. J'ai alors après avoir dissous de l'étain dans l'acide chlorhydrique, divisé cette solution en 2 fractions. Simultanément une partie a été titrée par le permanganate N/10, après addition de chlorure ferrique, alors que l'autre était traitée par l'acide fluorhydrique et le cupferron. Le premier dosage a donné $\text{Sn} = 0,107 \text{ g.}$ et le second $\text{Sn} = 0,1036 \text{ g.}$ Il est donc bien confirmé que la précipitation est incomplète. Si les résultats analytiques de ce dosage, ne sont pas irréprochables, je les considère comme suffisants dans le cas qui m'intéresse, car, pour suivre la réaction de réduction des sels stanniques par le courant, l'ordre de grandeur de la quantité du sel stanneux formé guide suffisamment. J'ai donc employé la précipitation par le cupferron, en milieu fluorhydrique, pour évaluer le sel stanneux produit.

EMPLOI DE LA CATHODE DE PLATINE

Dans ces essais une solution chlorhydrique de chlorure stannique a été électrolysée en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Les facteurs suivants ont été maintenus constants dans toutes les expériences :

Volume de la solution : 100 cm^3 .

Température : 60° .

Durée : 20 minutes.

Chlorhydrate d'hydroxylamine : 1 g.

L'électrolyse terminée, la cathode est pesée, pour déterminer la quantité d'étain éventuellement déposée.

Le liquide est additionné de 5 cm^3 d'acide fluorhydrique concentré et je précipite par le cupferron. Après filtration et calcination, je pèse SnO_2 , ce qui fixe la quantité de chlo-

rure stannique réduit. Les deux tableaux suivants, rendent compte du résultat des essais exécutés avec deux concentrations différentes en étain et à 2 P. A. différents. L'acidité du milieu est exprimée en cm^3 d'acide chlorhydrique concentré de densité 1,19.

P. A. = 240 millivolts.

Acidité	Sn stanneux	Sn déposé	Sn total	I
2	0	0	0,167 g.	0,1 amp.
4	0	0	0,167	0,1
12	0	0	0,167	0,8 ampère, abondant dégagement gazeux à l'électrode.

P. A. = 320 millivolts.

2	0,007 g.	0,078 g.	0,167 g.	0,55 amp.
4	0,051	0	0,167	0,15 amp.
12	0,047	0	0,167	2 à 0,25 amp. Au commencement vif dégagement gazeux.

P. A. = 240 millivolts.

4	0	0	0,334 g.
12	0	0	0,334

P. A. = 320 millivolts.

4	0,086 g.	0	0,334 g.	0,35 amp.
12	0,041	0	0,334	2 à 0,25 amp.

De ces expériences, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Dans les conditions du dépôt de cuivre et d'antimoine, P. A. = 240 millivolts, on n'observe aucune réduction sensible de chlorure stannique, avec une cathode de platine ;

2° A un P. A. un peu plus élevé : 320 millivolts, il y a réduction notable du chlorure stannique, précédant le dépôt de métal.

3° La réduction paraît entravée quand l'acidité du milieu croît.

Du point de vue analytique, on doit retenir que dans les conditions de la séparation, la cathode de platine est incapable de réduire le chlorure stannique.

Ce point établi, arrivons à l'étude de la réduction du chlorure stannique, sur cathode recouverte de cuivre, d'antimoine ou du mélange des 2 métaux.

1° INFLUENCE DE LA NATURE DU CATALYSEUR

a) *Cathode cuivrée :*

La cathode a été recouverte de cuivre par voie galvanique, puis employée à l'électrolyse d'une solution de chlorure stannique.

Acidité : 100 cm³.

Température : 60°.

Durée : 20 minutes.

Electrolyse en présence de 1 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine.

La quantité de métal employée est de 0,167 g. Sn. Pour un P. A. de 240 millivolts (celui qui convient au dépôt cuivre-antimoine) le courant est très faible : 0,1 ampère. Aucune réduction du chlorure stannique n'est observée. Si on fait croître le P. A. jusqu'à 320 millivolts, le courant atteint seulement 0,2 ampère et une très faible réduction a lieu correspondant à 0,005 g. Sn.

Le cuivre catalyse donc très mal la réduction du chlorure stannique, il agit moins que le platine. Quand on effectue la séparation cuivre-plomb-étain, on n'a pas à redouter une surcharge du plomb, consécutive à la formation de sel stanneux.

b) *Cathode antimonée :*

Un essai en tous points semblable au précédent a été exécuté, la cathode étant au préalable recouverte d'antimoine (0,036 g. Sb).

Sn employé. 0,139 g.

Dès le début, un courant intense : 2 ampères, ne fait monter le P. A. qu'à 80 millivolts environ. Au bout de 1 à 2 minutes, celui-ci atteint 240 millivolts. Le courant tombe peu à peu jusque 0,2 ampère. Le dosage du sel stanneux indique qu'il s'en est formé une quantité correspondant à 0,120 g. Sn (0,1525 g. SnO_2).

L'antimoine catalyse donc très énergiquement la réduction du chlorure stannique par le courant.

c) *Cathode recouverte d'un dépôt mixte :*

Les essais sont conduits comme ci-dessus, la cathode ayant été au préalable, recouverte d'un dépôt des 2 métaux, obtenu par électrolyse d'une liqueur chlorhydrique renfermant à la fois Cu et Sb.

J'ai obtenu les résultats suivants :

Catalyseur	Sn employé	Sn réduit	Courant
Cu = 0,048 g.	} 0,167 g.	0,134 g.	2 amp. à 0,25 amp.
Sb = 0,077			
Cu = 0,0097	} 0,167	0,156	2 amp. à 0,15 amp.
Sb = 0,077			
Sb = 0,077	0,167	0,150	2 amp. à 0,15 amp.

Les deux derniers résultats peuvent être tenus pour identiques, et l'on voit que le seul agent catalysant est l'antimoine

2° INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ÉTAÏN

Quelques expériences ont été faites, pour fixer l'influence de la concentration en étain, sur l'allure de la réduction,

J'ai opéré avec une cathode recouverte par 0,077 g. Sb. L'électrolyte renferme des quantités variables d'étain. L'acidité est constante et correspond à 10 cm³ HCl $d = 1,19$.

Volume du liquide : 100 cm³.

Température : 60°.

Durée : 20 minutes.

P. A. : 240 millivolts.

Chlorhydrate d'hydroxylamine : 1 g.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Etain mis en œuvre	Sn réduit	Sn réduit o/o	Courant
0,0325 g.	0,025 g.	78	0,7 amp. à 0,15
0,099 "	0,078	94	2,0 à 0,15 amp.
0,167	0,150	90	"

Quelle que soit la concentration en étain, la réduction est très profonde. Elle est limitée par l'action oxydante de l'air et par celle de l'anode. Celle-ci est importante. On peut s'en faire une idée, en électrolysant une solution fluorhydrique de chlorure stanneux. Si l'anode n'oxydait pas le chlorure stanneux, celui-ci serait électrolysé et tout l'étain se déposerait. En réalité, on ne dépose qu'une certaine fraction de l'étain, car une partie est oxydée en anode, forme un complexe avec l'acide fluorhydrique, lequel ne laisse pas déposer d'étain. La quantité de cet élément non déposé peut servir à mesurer le pouvoir oxydant de l'anode.

ANODE A FAIBLE SURFACE

J'ai opéré tout d'abord avec mon anode à faible surface : fil de platine fixé sur un agitateur de verre. 0,1405 g. d'étain sont attaqués par 5 cm³ d'acide chlorhydrique. L'électrolyte est préparé avec cette solution, 5 cm³ HCl concentré, 4 cm³ HF concentré, 1 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine, le volume étant de 100 cm³. L'électrolyse pour Sn est faite à froid au

P. A. de 400 millivolts. Durée : 20 minutes. Il se dépose 0,0785 g. Sn, il s'en est donc oxydé 0,062 g. soit : 44 o/o.

ANODE CYLINDRIQUE EN TOILE DE PLATINE

Avec cette anode, en opérant dans les mêmes conditions que ci-dessus, il a été oxydé 0,073 g. Sn, sur une quantité de 0,143 g. soit 51 o/o.

3° INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

La cathode est recouverte de 0,077 g. Sb puis utilisée pour l'électrolyse du liquide suivant :

Sn = 0,167 g. (SnCl_4), 10 cm³ HCl concentré, 1 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Volume = 100 cm³.

P. A. = 240 millivolts.

Après 20 minutes d'électrolyse, je procède au dosage du sel stanneux formé. Les résultats suivants ont été obtenus :

Tempé- rature	Sn réduit	Sn o/o réduit	Courant
20°	0,087 g.	52,5	0,7 à 0,25 amp. chute très régulière.
60°	0,150	90,0	2 à 0,15 amp.
85°	0,161	96,5	2 à 0,2 amp. le courant tombe à 0,2 amp. en 5 min.

L'élévation de la température accroît la proportion de sel stannique réduit et aussi la vitesse de la réaction. Un peu au-dessous de la température d'ébullition, la réduction est presque intégrale.

Ces expériences montrent que dans les conditions de la séparation, l'étain est en très grande partie ramené à l'état stanneux. Quand la proportion d'étain est faible, le sel stanneux se réoxyde en partie pendant la préparation de la solution destinée à être électrolysée pour plomb et en partie au cours du dépôt de ce métal. L'étain et le plomb se déposent

à peu près dans les mêmes conditions, mais le premier exige cependant un P. A. légèrement plus élevé que le second. Si nous avons en solution du plomb et de l'étain, celui-ci ayant une concentration faible par rapport à celle du plomb, ce métal tendra à se déposer en premier, et en même temps le sel stanneux sera oxydé; comme on opère en milieu fluorhydrique, le sel stannique formé sera immédiatement mis dans l'impossibilité d'être électrolysé et ainsi le dépôt de plomb sera exempt d'étain. Ce résultat dépendra du courant employé, un fort courant pourra amener un dépôt simultané des deux métaux, alors qu'avec un courant plus faible, l'oxydation du sel stanneux aura le temps de se faire. Ceci explique les anomalies observées dans les dépôts en présence d'antimoine seul ou de cuivre et d'antimoine, qui m'avaient au début fait croire à une action catalytique spéciale du dépôt mixte cuivre-antimoine.

L'étude de la réduction du chlorure stannique a été exécutée en liqueur purement chlorhydrique. En pratique, l'électrolyte renferme un peu d'acide nitrique et on peut se demander si la réduction est la même en présence de cet acide. J'ai vérifié qu'il en était bien ainsi. Avec les concentrations utilisées, le sel stannique est réduit de la même façon, que l'acide nitrique soit présent ou non.

Bien qu'il soit possible d'obtenir de bons résultats en suivant mon mode opératoire primitif, il est prudent, en tout cas, d'oxyder le sel stanneux formé, avant de procéder au dépôt du plomb, pour obtenir ce résultat, on utilise l'eau oxygénée.

En définitive, j'ai arrêté le mode opératoire ci-dessous. Le volume de l'électrolyte pour le dépôt d'antimoine et de cuivre est un peu augmenté, par prudence, et pour prévenir tout entraînement de plomb.

SÉPARATION : CUIVRE-ANTIMOINE, PLOMB, ÉTAÏN.

MODE OPÉRATOIRE DÉFINITIF

La solution des 4 métaux amenés au maximum d'oxydation doit renfermer 20 cm³ d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) et éventuellement 1 cm³ d'acide nitrique ($d = 1,33$). Chauffer à 60°, la liqueur étendue à 200 cm³ et ajouter 1 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Electrolyser pour cuivre et antimoine, à la température de 60°-65° avec un potentiel auxiliaire de 240 millivolts. Prolonger l'opération encore 10 minutes à partir de l'instant où le potentiel auxiliaire ne manifeste plus de tendance spontanée à s'élever. Durée approximative du dépôt : 30 minutes. Peser cuivre-antimoine.

SÉPARATION CUIVRE-ANTIMOINE :

Redissoudre le dépôt dans 5 cm³ d'acide nitrique ($d = 1,33$) et 5 cm³ d'acide fluorhydrique concentré, étendre à 100 cm³. Ajouter d'une solution saturée de bichromate de potasse jusqu'à virage au jaune. Electrolyser pendant 20 minutes, avec un courant de 1 ampère, à la température ordinaire, peser le cuivre.

DÉPOT DU PLOMB

La liqueur séparée du cuivre et de l'antimoine présente un volume de 225 cm³ environ. Ajouter 5 cm³ d'eau oxygénée à 12 vol. faire bouillir une ou deux minutes. Additionner de 4 à 5 cm³ d'acide fluorhydrique concentré et de 1 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Electrolyser pour plomb avec un potentiel auxiliaire de 400 millivolts, au début la température du liquide doit être d'au moins 60°, après 10 minutes, refroidir à la température ordinaire et poursuivre l'opération encore pendant 15 minutes. Peser le plomb.

DÉPOT DE L'ÉTAIN :

La liqueur séparée du plomb est étendue à 300 cm³ environ. Ajouter 10 g. d'acide borique, 10 g. d'oxalate d'ammoniaque, chauffer pour amener à solution et électrolyser pour étain, le potentiel auxiliaire étant de 600 à 650 millivolts. Durée : 20 minutes. Peser l'étain.

Applications.

N°	Antimoine		Cuivre		Plomb		Étain	
	Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
11 . . .	0,0144	0,0145	0,0075	0,0075	0,0355	0,0345	0,1995	0,2005
12 . . .	0,036	0,0365	0,009	0,009	0,080	0,0795	0,1325	0,1325
13 . . .	0,036	0,036	0,014	0,014	0,0995	0,0995	0,100	0,100
14 . . .	0,072	0,072	0,053	0,053	0,062	0,0637	0,0638	0,063
15 . . .	0,072	0,0725	0,0555	0,056	0,063	0,0625	0,064	0,0635
16 . . .	0,036	0,0357	0,1538	0,1545	0,0124	0,0122	0,0510	0,0500

Le mode opératoire que je viens de décrire a donné de bons résultats, non seulement pour les exemples cités, mais pour un grand nombre d'analyses que j'ai effectuées. Je rappellerai que les causes d'erreur possibles sont les suivantes :

1° Défaut d'adhérence de l'antimoine quand cet élément ne se trouve pas au maximum d'oxydation ou lorsqu'il est déposé avec une trop grande densité de courant.

2° Entraînement de plomb par l'antimoine, lorsque la concentration en plomb est trop forte.

3° Surcharge du plomb par défaut d'acidité.

4° Surcharge du plomb par dépôt à P. A. trop élevé ;

5° Dépôt d'étain avec le plomb, à la suite d'une destruction partielle du complexe fluoré, quand la concentration en étain est trop forte.

6° Dépôt d'étain avec le plomb, par suite de la réduction du sel stannique par le courant, l'antimoine servant de catalyseur.

7° Dépôt incomplet du plomb et de l'étain, le P. A. ne montant pas à sa valeur convenable, par suite d'une acidité trop forte du milieu.

8° Surcharge de l'étain, le P. A. étant trop élevé.

Ces multiples causes d'erreur ont été éliminées, mais je ne saurais trop recommander de ne rien changer au mode opératoire décrit. En tout cas, la moindre modification devra être étudiée minutieusement, car ses effets peuvent être appréciables.

Il n'est pas inutile de faire certaines recommandations particulières :

DÉPÔT CUIVRE-ANTIMOINE

Pendant ce dépôt, le courant est employé non seulement à la précipitation des 2 métaux, mais encore à la réduction du sel stannique. En général, on observe dès le début que le courant maximum compatible avec le P. A. convenable (240 millivolts) est de l'ordre de 1 ampère, variable d'ailleurs avec la quantité de métal à déposer. Après 5-10 minutes, le courant baisse, puis croît ensuite, atteint et dépasse parfois 2 ampères, du fait de la réduction du sel stannique. Au fur et à mesure que celle-ci s'avance, il faut réduire le courant qui se fixe enfin à une valeur souvent notable : 0,5 ampère, par exemple. Si on arrête l'électrolyse avant la fin de la réduction, on observera toujours un léger déficit en antimoine. On ne saurait pour ce dépôt fixer une durée, il faut se guider de la façon suivante : Quand la réduction de l'étain s'avance, le P. A. tend à s'élever et pour le maintenir à sa valeur cor-

recte, il est nécessaire de réduire le courant. On notera le moment où le P. A. ne tend plus à monter, à la suite du réglage du courant, et l'on poursuivra encore l'électrolyse 5-10 minutes, après cet instant. En général, le dosage d'antimoine est effectué en 30 minutes. Quand on emploie l'anode cylindrique, à grande surface, le potentiel cathodique est extrêmement instable et l'aiguille du millivoltmètre ne cesse d'osciller, rendant le réglage du courant difficile et l'opération est d'une conduite tout à fait désagréable. J'ai observé que cet inconvénient ne se présente pas avec l'anode à faible surface, qui devra être employée de préférence. Avec elle, le courant permanent, en fin d'électrolyse, tombe à une très faible valeur : 0,1-0,2 amp., ce qui rend plus aisée l'appréciation de la fin du dosage.

PLOMB

J'attire encore l'attention sur les inconvénients que présente une acidité trop faible, pour ce dépôt : surcharge constante. Le métal doit présenter un aspect gris de fer, mat, sans aucune tache blanchâtre. Je dois ajouter que dans l'analyse des alliages très plombeux (plus de 80 o/o Pb), on peut craindre un léger entraînement de plomb avec l'antimoine et le cuivre. Il sera alors préférable de faire un premier dépôt d'antimoine, le volume de l'électrolyte étant réduit à 100 cm³ et celui de l'acide chlorhydrique à 10 cm³. On redissoudra l'antimoine et le plomb entraîné et on répétera exactement l'électrolyse, quant à la suite des opérations, dosage du plomb et de l'étain, elle est poursuivie sans changement.

ÉTAIN

J'ai indiqué qu'Howell Furmann avait contesté la possibilité de déposer tout l'étain d'une solution fluoborique, en un temps court, ainsi que nous l'avions indiqué M. Kling et moi.

En vérité, ce dépôt est parfaitement complet, mais le P. A. doit être porté à 600-650 millivolts. Dans le cas contraire, il reste de l'étain en solution. Si pour quelque raison : acidité trop forte par exemple, le P. A. ne monte pas convenablement, on ajoutera un peu d'eau à l'électrolyte. Si le P. A. monte trop, on aura à craindre une surcharge. L'obtention d'un dépôt correct d'étain réclame donc quelque attention.

Dans le cas de l'analyse d'un alliage, il faut prendre certaines précautions pour effectuer l'attaque. En employant pour celle-ci tout l'acide indiqué pour l'électrolyse, on perdra beaucoup d'acide chlorhydrique, par volatilisation, l'acidité sera trop faible, on aura surcharge du plomb. J'opère comme suit : l'alliage réduit en feuilles minces est coupé en menus fragments, s'il n'est pas possible de le laminer on en transformera une partie en perçures très fines. On pèse 0,250 g. du métal, qui est placé dans un très petit matras, ou même dans un tube à essais. J'ajoute 5 cm³ HCl concentré et j'abandonne à froid. L'attaque se fait en 15-30 minutes, ne laissant qu'un résidu noirâtre pulvérulent. S'il y a beaucoup de cuivre, ou si la teneur en plomb est élevée, il faudra employer, en outre, 1 cm³ NO³H. Quand l'attaque à froid a cessé, ajouter quelque peu de chlorate de potasse en cristaux et chauffer doucement jusqu'à solution parfaite, peroxyder complètement, puis préparer l'électrolyte sans tenir compte de l'acide d'attaque. On peut, en effet, avoir sans inconvénient, une acidité un peu forte, alors que le contraire est tout à fait gênant.

PRÉCISION DE LA MÉTHODE

Les erreurs expérimentales sont de l'ordre des erreurs de pesée et l'indécision sur chaque détermination est d'un milligramme au plus, à condition que le mode opératoire décrit soit exactement suivi. Pour les 4 déterminations : Cu, Sb, Pb, Sn, l'erreur totale maximum peut atteindre 0,004 g., soit

1,6 o/o. En fait, en dosant les 4 constituants d'un métal blanc, on obtient un total compris généralement entre 99,5 et 100, 5 pour 100 parties d'alliage, car il n'arrive jamais qu'on n'observe aucune compensation d'erreur. Ce résultat me semble bon, si l'on tient surtout compte qu'il est obtenu dans un temps n'excédant pas 2 h. 1/2 à 3 h. Si, pour quelque raison, cette approximation est jugée insuffisante, il sera possible d'opérer sur une prise d'essai deux fois plus forte, soit 0,500 g. ou même davantage, on fera un double dépôt de cuivre et d'antimoine, le volume de l'électrolyte étant de 100 cm³. Si la teneur en étain est élevée on sera conduit à faire également un double dépôt de plomb, car on pourra craindre une légère destruction du complexe fluoré et une surcharge du plomb par l'étain. Quant au dépôt de ce dernier métal, il aura lieu au sein d'un électrolyte fort dilué : 450 à 500 cm³, il faudra prolonger l'électrolyse au moins pendant 30 minutes et s'assurer que tout l'étain est déposé. A cet effet, la cathode étant recouverte de cuivre, on électrolysera à nouveau le liquide supposé exempt d'étain. Si une petite quantité de cet élément se trouvait encore en solution, on en serait averti, par le blanchissement de la cathode. On peut remarquer que l'augmentation de la prise d'essai si elle peut accroître la précision des résultats a pour effet de compliquer singulièrement les opérations et nous ne croyons pas qu'elle soit recommandable.

CONCLUSIONS

Je résumerai les résultats que j'ai obtenus au cours de ce travail :

1^o J'ai décrit un appareil simple permettant d'effectuer les séparations par potentiels gradués, en réduisant au minimum les complications résultant du contrôle du potentiel cathodique ;

2^o Il a été possible de remplacer les anodes massives ordinaires, par une anode à très faible surface, d'une construction fort économique et présentant dans certains cas un avantage marqué sur les anodes à grande surface ;

3^o La séparation exacte de l'argent et du cuivre a pu être exécutée, quelles que soient les proportions des deux métaux, en déposant l'argent en même temps qu'une petite quantité de mercure ;

4^o J'ai décrit une méthode de séparation du bismuth et du cuivre basée sur l'électrolyse en liqueur ammoniacale, qui permet le dépôt du cuivre sans que le bismuth soit entraîné ;

5^o Le dosage exact de l'antimoine, en milieu de sulfure de sodium a pu être effectué en mettant à profit, la surtension de l'hydrogène en présence de mercure, recouvrant la cathode ;

6^o J'ai indiqué les conditions d'une séparation correcte du bismuth et du plomb ;

7^o J'ai réalisé une séparation rapide et exacte du cuivre, de l'antimoine, du plomb et de l'étain, avec application à l'analyse des métaux blancs, soudures, antifrictions, caractères d'imprimerie et aussi des bronzes.

En m'efforçant de connaître les phénomènes s'accomplissant au cours des séparations étudiées, j'ai mis en évidence

l'entraînement du plomb par l'antimoine, certaines propriétés des complexes formés par l'étain et l'antimoine avec l'acide fluorhydrique, la réduction des sels stanniques sous l'influence catalytique de l'antimoine.

En terminant ce travail, il me reste à remplir l'agréable devoir d'adresser mes remerciements les plus sincères, à M. André Kling, directeur du Laboratoire Municipal de Paris dont je suis le collaborateur depuis déjà de nombreuses années et qui m'a permis de poursuivre cette étude dans les meilleures conditions matérielles.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Rôle des ions complexes dans l'électrolyse.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 40 décembre 1924.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

